

Química Analítica Ambiental



Michael John Smith

mjsmith@quimica.uminho.pt

Departamento de Química
Universidade do Minho

Capítulo 1 - Química Analítica Ambiental

1.1 Introdução ao ambiente

Desde há alguns anos a atenção de cientistas, políticos e a população em geral tem sido focada no ambiente e a necessidade de entender o impacto de certas atividades humanas no ar, solo e água. A Química Analítica Ambiental pode ser considerada o estudo dos processos através dos quais é possível monitorizar qualitativa e quantitativamente certas espécies no ambiente. O objetivo desta monitorização é quantificar as espécies presentes com efeitos nocivos de modo a identificar a causa ou fonte destas espécies e implementar estratégias capazes de restaurar a qualidade original do ambiente.

O aumento da população na Terra, o desenvolvimento contínuo do conhecimento científico e a aplicação dos resultados de uma melhor compreensão da natureza aos serviços do Homem e as atividades humanas industriais e sociais têm causado uma crescente preocupação relacionada com a influência sempre crescente na química do meio ambiente. Até cerca de um século atrás, o Homem pensava que a Terra era tão vasta que as atividades humanas poderiam causar apenas efeitos locais de pouco impacto no solo, na água e no ar. A dispersão de substâncias nocivas no ar pelo movimento natural de correntes, e a diluição provocada pela difusão de moléculas de regiões de concentração elevada para baixa em soluções eram supostas a reduzir a concentração de níveis perigosos para valores inócuos. Nas últimas décadas têm sido evidente que as atividades humanas podem ter consequências nefastas, não apenas locais e regionais, mas também globais e que para preservar a qualidade do ambiente para gerações futuras, será necessária uma intervenção mais realista no controlo de substâncias com elevada ou moderada toxicidade.

O que entende pelo termo “ambiente”? O local em que vivemos ou trabalhamos? A atmosfera que respiramos ou a água que bebemos? As regiões não-poluídas da planeta Terra que ainda não são alteradas pela poluição que resulta de atividades antropológicas? O conceito “ambiente” deve incluir todos os domínios que podem influenciar o bem-estar de organismos vivos. A preocupação com este vasto tópico deve incluir todos os

processos que podem influenciar aspectos físicos (aquecimento global), químicos (poluição ou alteração da camada de ozono) ou biológicos (alterações na florestação e variedade de espécies).

Qual é a relação entre Química Analítica e o Ambiente? Desde o início do estudo de Química foi evidente que muitos dos processos e técnicas desenvolvidos e aplicados para caracterizar substâncias químicas foram adaptáveis à detecção e quantificação de todos as classes de composto químico. Nesta UC algumas das técnicas mais relevantes serão revistas, incluindo espectroscopia de IV, UV/Vis, atómica (emissão e absorção), cromatográficas (GC, HPLC e ião), e electroquímicas (condutividade e pH). Frequentemente os sistemas escolhidos nas UCs do curso são seleccionados de modo a mostrar propriedades relativamente simples e ser possível fornecer uma explicação de interações que ilustra efeitos ou regras acessíveis aos alunos com relativamente pouca experiência. Em contraste, o ambiente é complex, em muitos casos as interacções para certos fenómenos ainda não são claras. O ambiente não é um sistema estacionário. Forças físicas estão continuamente a actuar de modo a alterar a superfície da Terra, a acção das ondas, o movimento de transferência de ondas, as correntes de água a descer pelos rios ou erupções de vulcões. Esta actividade volcânica projecta calor, gases, vapores, pó e lava na atmosfera e os produtos desta actividade interagem de modo a introduzir substâncias químicas, algumas delas tóxicas, na atmosfera. Reacções químicas na camadas superiores da atmosfera produzem ozono, que nos protege da radiação ultravioleta perigosa do sol.

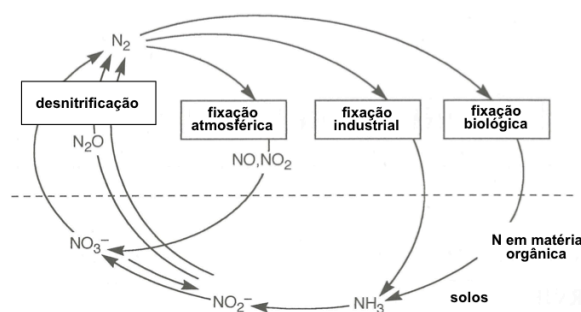


Figura 1.1. o ciclo de nitrogénio

Os organismos vivos também têm um papel ativo a contribuir substâncias por respiração, excreção e eventualmente decomposição depois de morrer, contribuindo para o ciclo de nitrogénio (**Figura 1.1**).

1.2 As razões para preocupação

A interesse crescente no ambiente surge pela convicção, num número crescent de cientistas, que o funcionamento de ciclos naturais está a ser condicionado por processos antropológicos. Existe uma convicção que a planeta Terra não consegue suportar o crescimento da população e simultaneamente de consumo de energia que o evolução do número de utentes necessita. Os gráficos ilustrados na **Figure 1.2** mostram a ligação entre a população e o consumo de energia. O problema é que, associada ao crescimento de consumo de energia, existe um aumento de poluição que resulta dos produtos de políticas de transformação energética actualmente implementadas.

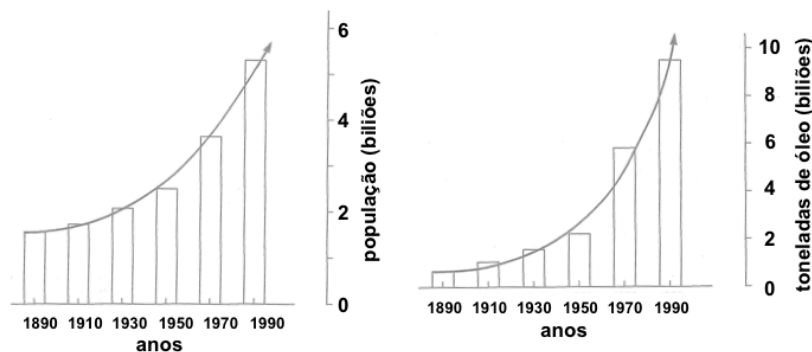


Figura 1.2. crescimento da população e evolução de consumo

Todos têm uma noção do que é poluição, mas como é que pode ser definida? A organização de cooperação económica e desenvolvimento COED definiu a poluição como: a poluição é a introdução pelo Homem, direta ou indiretamente, substâncias ou energia no ambiente que resulta num efeito deletório de tal natureza que pode constituir um perigo para a saúde humano, provocar danos em recursos vivos ou interferir com processos naturais.

Antes de identificar alguns exemplos de poluição química, é conveniente lembrar que poluição pode ter formas diferentes. A poluição sonora pode ter um impacto desagradável mas o despejo de água a uma temperatura maior do que seria normal pode ter o efeito de perturbar o equilíbrio natural dos

seres vivos presentes. Geralmente o conceito poluição é identificada com substâncias consideradas não-naturais, como clorofluorocarbonetos CFCs. Estes compostos são presentes em latas de aerossol e líquidos de refrigeração utilizados em frigoríficos ou equipamentos de ar condicionado. O risco associado à libertação destes compostos é a sua reação com ozono e a depleção do ozono na atmosfera e a redução da eficácia da camada superior da atmosfera no papel de filtração de raios de radiação ultravioleta.

Problemas podem também surgir pela aumento de substâncias que são presentes em natureza, mas que atingem concentrações superiores aos níveis naturais. O dióxido de carbono é um exemplo desta situação. O problema de aquecimento global é causado pela contribuição de motores térmicos que contribuem muito mais dióxido de carbono do que os organismos vivos. Outros gases naturais, como metano, também contribuem para este problema.

Os nitratos são outro exemplo de substâncias que fazem parte de ciclos naturais e que podem ultrapassar níveis de referência. A utilização de quantidades excessivas de nitratos como fertilizantes pode resultar na transferência de nitratos para os percursos de água e estimular o crescimento de plantas nos rios e eventualmente provocar alterações nos níveis de oxigénio que leva a afastamento das condições otimizadas para outras espécies na água. Além de gás de nitrogénio, outros compostos no ciclo de nitrogénio podem, uma vez atingidos níveis maiores do que os normais, podem provocar alterações no ambiente. Estes exemplos são apresentados na **Figura 1.1**.

Tabela 1.1 Exemplos de problemas causados pelo excesso de certas espécies

Espécies	Problemas associados
N_2O	contribua ao efeito estufa como resultado do impacto nos níveis de ozono
NH_3	elevada toxicidade para vida aquática, particularmente peixe
N_2O^-	Solúvel em água, elevada toxicidade para animais
NO_3^-	Contribua para crescimento excessivo de plantas, associado com síndromas e doenças em seres humanas

Existem muitos elementos e compostos diferentes que podem causar efeitos prejudiciais no ambiente e particularmente na população humana. Se um poluente for libertado para o ambiente, o que provoca os efeitos, a quantidade total libertada ou a concentração?

A resposta mais apropriada é a concentração. Esta afirmação pode parecer surpreendente, mas considere o efeito de um composto aparentemente inócuo, o sal comum ou cloreto de sódio. Em pequenas quantidades é aplicada como aditivo para tornar a comida mais saborosa ou para preservar a comida. A ingestão de quantidades superiores provoca problemas incluindo câimbra e tonturas. Alguns metais são essenciais para o crescimento de plantas quando presente em concentrações baixas, mas em locais onde a concentração é maior do que certos limites os mesmos elementos não deixam qualquer planta sobreviver. Estes elementos incluem crómio, cobalto e manganês. É evidente que a quantidade da substância também terá um efeito. Uma libertação sustentada durante algum tempo resultará na acumulação da substância e eventualmente a concentração ultrapassará a capacidade do ambiente local de adsorver a substância e a concentração aumentará. Em geral para evitar os efeitos adversos de poluição no ambiente é necessário manter os níveis controlados e inferiores aos limites críticos. Uma boa parte da legislação ambiental é focada na especificação dos valores limites de substâncias com toxicidade reconhecida.

1.3 A necessidade de análise

A avaliação das consequências de derramamentos de substâncias químicas deve ser efetuada com análise dos componentes identificados, com técnicas sensíveis aos produtos em questão. Numa situação de contaminação de uma área por um composto considerado tóxico, quais as etapas e processos a implementar? Esta situação pode surgir, por exemplo, no âmbito de um acidente no transporte de substâncias, de uma libertação de produtos de uma fábrica, ou de um incidente de despejo ilegal de resíduos tóxicos.

a) **Reconhecimento do problema** – Esta etapa é das mais complexas porque os contaminantes podem ser de várias naturezas. É necessário nesta fase determinar a natureza química da substância, identificar o nível de toxicidade e a dimensão da área contaminada. Em certos casos é

relativamente simples, noutros (por exemplo com a libertação de gases tóxicos, transportáveis pelo vento) pode ser difícil, pela natureza das substâncias ou pelo processo de transporte ou dispersão. No caso de óxidos de enxofre (SO_2 e SO_3), produzidos pela combustão de carvão e transferidos pelo vento de um país para outro, pode demorar décadas a identificar a causa dos efeitos de poluição observáveis no terreno. Outro aspecto é a dificuldade de reconhecimento da origem do problema. No caso de chuva ácida, o papel de óxidos de nitrogénio, apenas foi reconhecido recentemente.

b) Monitorização para determinar a extensão do problema – É outra etapa de grande importância no processo. Pode envolver a análise de um composto que normalmente não está presente na atmosfera ou a determinação da alteração da concentração de uma substância “natural”. A caracterização da alteração pode ser mais complexo do que prevista porque os níveis de compostos na atmosfera pode variar com o local e a estação do ano ou altura do mês. Tem sido prática normal, durante décadas, despejar certos produtos no ambiente e pode até ser difícil determinar o que seria uma concentração “típica”. Os compostos conhecidos como dioxinas (produtos laterais de várias processos industriais, reações de combustão não-controladas e certos combustíveis comerciais) foram uma classe considerada a ter uma origem antropogénica, mas em anos recentes a possibilidade de contribuições naturais tem sido confirmada.

c) Determinação de procedimentos de controlo – O procedimento de controlo das substâncias a monitorizar é muito dependente da natureza do composto alvo. Variam de métodos de remoção de compostos (por exemplo de óxidos de enxofre) das chaminés de libertação de vapores nas estações de produção de energia eléctrica até a utilização de meios sociais para promover a utilização de transportes públicos de modo a reduzir a poluição pelos motores dos veículos privados. A escolha do método mais eficaz em cada caso envolve a avaliação do impacto de alterações de parâmetros que atuam diretamente na concentração dos produtos poluentes.

d) Implementação de legislação para controlar a poluição – A introdução de procedimentos conducentes a melhorias da qualidade do ambiente é normalmente resultado da aprovação de legislação nos órgãos de governo. Os Governos de cada país ou região devem tomar as medidas necessárias e

formalizar estas medidas legislativas ao nível federal ou internacional. É comum haver demoras significativas na passagem de medidas pelo processo de aprovação, frequentemente com efeitos negativos no ambiente.

e) **Monitorização para verificar a funcionalidade das medidas** – Sem um mecanismo de monitorização contínua das medidas implementadas é impossível verificar o resultados das medidas e ajustar qualquer aspecto menos adequado.

O objetivo deste exemplo é descrever o procedimento e demonstrar a natureza cíclica do processo. É raro ter uma implementação que resolve o problema “à primeira” e assim as várias etapas são implementadas com o intuito de obter os melhores resultados possíveis mas sempre com a aceitação de alterações para melhorar a eficiência, uma estratégia aplicada em todos os processos.

Considere um caso em que é proposta a implementação de um novo processo industrial em que os produtos laterais são libertadas continuamente para um rio local. Que tipo de estratégia seria aplicada para avaliar previamente o processo e monitorizar as consequências?

Deve ser efetuada uma análise do líquido antes de sair da fábrica. A concentração dos componentes ativos será dependente das condições de fluxo do rio e por esta razão é necessário levar vários parâmetros em conta. Também é necessário repetir a análise em pontos anteriores e posteriores ao local de descarga de modo a descobrir como o perfil de concentração é influenciado pelo movimento da água do rio.

A avaliação do impacto de descarga de substâncias para o ambiente não deve ser limitada a aspectos químicos, o estado dos organismos biológicos presentes na água do rio deve ser avaliado nos mesmos pontos de recolha.

É evidente que o caso de descarga de substâncias diretamente para o rio é especial e precisa de ser considerado com muito atenção, com um conhecimento prévio dos componentes químicos no líquido libertada mas é importante considerar, é mais frequente do que a população das aldeias beira-rio podem imaginar.

Capítulo 2 - O transporte de poluentes no ambiente

2.1 Introdução – a transferência de substâncias no ambiente

Nesta secção da UC consideramos os processos através dos quais os produtos químicos dispersam, concentram e degradam no ambiente. Nesta secção podemos identificar os locais onde substâncias podem acumular e onde devemos recolher as amostras. Focamos mais atenção em duas classes de compostos: os compostos neutros com elevada massa molecular e os metais.

Vimos na secção anterior que o impacto ambiental é relacionado com a concentração dos componentes tóxicos mas também que o ambiente é dinâmico e que a concentração muda como resultado de parâmetros externos. Os produtos químicos na mistura derramada estão constantemente a ser transportados entre locais e a sofrer uma redistribuição entre a atmosfera, o litosfera e o hidrosfera, entre as fases de vapor, sólido e líquido. Durante estes processos de transporte a concentração muda por transferência entre fases, diluição ou re-concentração. A compreensão destes processos ajuda a escolher onde as amostras deviam ser recolhidas para encontrar os locais de maior perigo para o ambiente e para facilitar a compreensão das diferenças de concentração entre locais diferentes no percurso dos produtos derramados pelo ambiente.

2.2 As fontes, processos de dispersão, concentração e degradação

Quase todas as atividades humanas contribuem de alguma maneira para a poluição do ambiente. A imagem popular de poluição, associada à libertação de resíduos ou produtos laterais de uma fábrica, é pouco representativa da contribuição real à globalidade de poluentes. Este exemplo é apenas uma **fonte pontual**, um local onde a descarga pode ser localizada e identificada. A descarga de esgotos, tratados ou não, é outro exemplo e estes dois casos frequentemente são em muitos locais os mais importantes a considerar.

Nem sempre é possível identificar o ponto de entrada de poluentes nos cursos de água. Em zonas agrícolas quando são aplicados excessos de fertilizantes a

transferência de sais de nitratos pode acontecer em vários pontos ao longo do rio. A libertação de metano de aterros sanitários não acontece de um ponto específico mas a partir de uma área relativamente grande pela difusão do gás. Estes são dois exemplos de **fontes difusas**.

A água e o ar são exemplos de meios de dispersão de poluentes. As vezes o percurso de transferência de substâncias não é óbvio. A quantidade de chumbo transferida para o mar do Norte por suspensão e subsequente deposição de partículas no ar é aproximadamente igual à quantidade transferida por dissolução de sais e transferência pelos rios. A distribuição de chumbo entre o atmosfera e a hidrosfera está indicada na **Figura 2.1**.

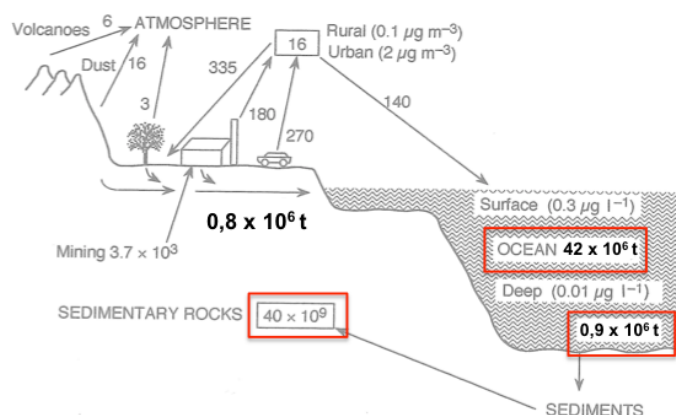


Figura 2.1. distribuição de chumbo entre o atmosfera e a hidrosfera

É comum classificar compostos orgânicos como insolúveis em água mas quando a quantidade de água em jogo é relativamente elevada, mesmo concentrações tão baixas como 2.4 mg.L^{-1} podem transportar quantidades que não são insignificantes e podem contribuir notavelmente para o transferência de poluentes.

Muitos compostos orgânicos são voláteis. O naftaleno por exemplo, é um compost com uma pressão de vapor significativa. O transporte de compostos com estas características pode acontecer simultaneamente pelo atmosfera e no estado sólido na forma de pequenas partículas.

É evidente que o movimento de correntes de ar na atmosfera pode facilitar a transferência de compostos orgânicos voláteis. Muitos compostos são pouco

estáveis mas contribuirão para a poluição na forma de “smog”. Este termo é geralmente utilizado para descrever uma forma de poluição que resulta da combinação de fumo (smoke) com nevoeiro (fog). Certos compostos são relativamente estáveis e podem subir ao estratosfera (a parte da atmosfera com altitude de 10-50 km). Nesta região a degradação de compostos é promovida pela interacção com radiação de comprimento de onda curta proveniente do sol. As reacções que têm lugar podem resultar numa diminuição da concentração de ozono, um composto com papel importante na protecção da Terra das radiações perigosas na zona UV do espectro.

Os poluentes podem ser transportados centenas ou em certos casos milhares de quilómetros. O movimento de óxidos de enxofre no ar tem sido estudado com cuidado pelo impacto negativo que pode provocar e actualmente os especialistas consideram que a distância entre o ponto de emissão e o local de influência podem ser separados por muitos milhares de quilómetros.

Os mecanismos de dispersão descritos nesta secção podem levar cientistas a pensar que a diluição que resulta de transporte em meio aquoso ou na atmosfera pode resolver o problema de poluição. Outros efeitos incluindo a degradação de moléculas tóxicas, processos fotoquímicos ou outros mecanismos, podem diminuir a concentração das espécies.

Quais os fatores que esta afirmação não leva em conta?

Em certos casos os poluentes podem voltar a concentrar em certos organismos ou locais a uma distância da fonte original.

metal	concentração relative (conc. em água = 1)
cádmio	2 260 000
crómio	200 000
ferro	291 500
chumbo	291 500
manganês	55 500
molibdénio	90
níquel	12 000

Tabela 2.1 Exemplos de alguns metais que demonstraram enriquecimento em marisco – moluscos bivalves

Alguns metais tóxicos, incluindo cádmio e mercúrio podem bioacumular nos órgãos de peixes. São documentados casos em que a concentração no peixe é 10^6 vezes superior à água circundante (**Tabela 2.1**).

Quando a substância é física e químicamente estável há um aumento gradual da concentração. O principal componente ativo da pesticida DDT (p, p – diclorofeniltricloroetano, **Figura 2.2**) já atingiu o estado de contaminante universal como resultado de uma bioaplicação durante décadas e a sua resistência a degradação. Este composto hydrophobico mostra uma elevada afinidade para depósitos de lipidos no corpo de animais e pode bioacumular levando os níveis a valores perigosos em muitas espécies.

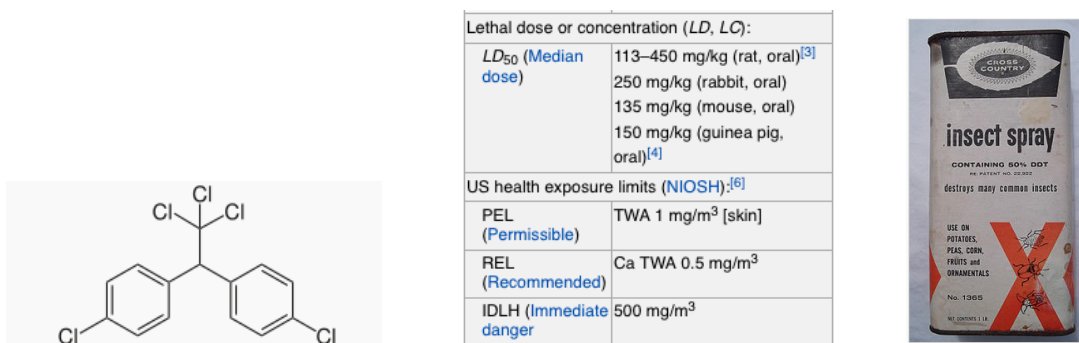


Figura 2.3. a estrutura, toxicidade e exemplo de um artigo comercial com DDT

A contaminação de áreas significativas pode acontecer antes do processo de dispersão começar a ter efeito e neste interval de tempo a substância pode prococar danos. A influência de processos físicos na dispersão não foi considerada significativa no passado. A utilização de chaminés altos foi considerada a ser apropriada e uma maneira eficaz de evitar a contaminação do local de produção. Estudos mais recentes têm sugerido que pode haver consequências locais com alguma deposição perto do local de produção e a transferência de uma parte dos fumos ou núvem de partículas para distâncias maiores.

2.3 Processos de bioacumulação

Moléculas orgânicas que não têm grupos polares na sua estrutura, como $-OH$ ou $-NH_2$, ou que não têm tendência a formar iões, terão baixa solubilidade em água. Em famílias de compostos, a solubilidade é inversamente proporcional à massa molecular do composto (**Figura 2.3**). O decréscimo da solubilidade em água é geralmente acompanhado por um aumento de solubilidade em solventes orgânicos. Em geral a solubilidade em solventes orgânicos é relacionada com a solubilidade nos tecidos lípidicos de peixes e mamais aquáticos. Os compostos orgânicos que mostram alguma solubilidade em água serão transferidos com facilidade, particularmente nos órgãos que têm contacto com fluidos aquosos no corpo, os rins.

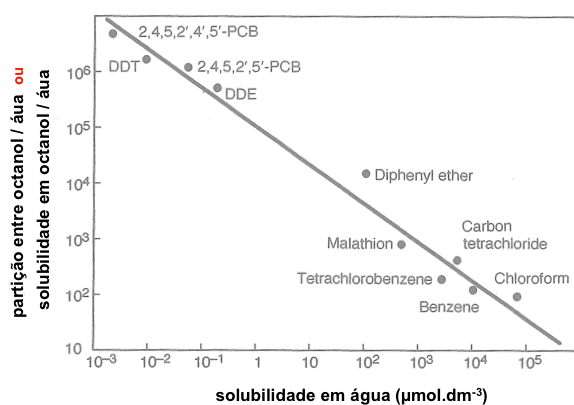


Figura 2.3. Coeficientes de partição em função da solubilidade aquosa de certos compostos orgânicos

Qual a sua conclusão relativamente à facilidade de transferência de compostos com baixa solubilidade aquosa para bioacumular em organismos aquáticos?

A conclusão é preocupante. Os resultados de muitos estudos confirmaram que, em geral, quanto mais baixa a solubilidade de um composto em água, maior a sua solubilidade em tecidos lipídicos e maior potencial terá para bioacumular em seres vivos. Como a solubilidade em água diminui com um aumento da massa molecular da substância, podemos também deduzir que existe um maior potencial para criar problemas ambientais com compostos com maior massa molecular.

Esta situação é ilustrada em **Figura 2.3** que mostra a variação do fator de bioacumulação com a solubilidade aquosa.

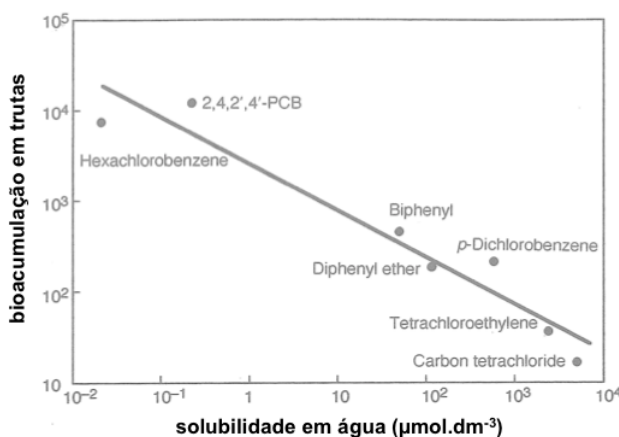


Figura 2.4. Variação do fator de bioacumulação de certas substâncias

Para esclarecer o que é o fator de bioacumulação, incluímos a seguinte equação,

$$\text{fator de bioacumulação} = \frac{\text{concentração do composto num organismo}}{\text{concentração em água}} \quad [2.1]$$

2.4 Acumulação em lamas ou sedimentos

Nesta secção, designa-se **sedimento** como detrito rochoso que resulta de erosão, precipitação química a partir de água de rios ou oceanos, ou ainda material biológica (gerado por organismos vivos ou mortos), que é depositado na superfície da Terra em camadas de partículas soltas. Esta deposição tem lugar quando diminui a energia do meio que o transporta. Normalmente este meio será uma corrente de água, de gelo ou movimento do ar. A tendência de matéria orgânica insolúvel ou precipitada em água a aderir à superfície de qualquer sólido (adsorção) aumenta com a baixa solubilidade e a hidrofobicidade da substância. Quanto maior a superfície, maior será a aderência. Os sedimentos são partículas sólidas com superfícies apropriadas para adsorção. Boas condições para a deposição de partículas de baixa dimensão existem nos estuários de rios em que a água contaminada proveniente de fábricas entra no

mar. Os resíduos dos compostos tóxicos podem ser consumidos ou transferidos para seres vivos (peixes e organismos que a habitar esta zona, bentos). Os bentos formam uma comunidade de seres vivos que se alimentam dos detritos que são depositados nesta zona dos oceanos.

2.5 Bioacumulação

Animais obtêm o seu alimento pelo consumo de outras espécies e cadeias alimentares podem ser constituídas por seres vivos que dependem de outras espécies para a sua sobrevivência. Se uma espécie for contaminada com uma substância tóxica a próxima espécie na cadeia alimentar, por consumer quantidades maiores da espécie anterior, será contaminada com um nível superior pelo processo de bio-ampliação ou bio-acumulação. Ilustra-se este processo na imagem de **Figura 2.5**. Embora existe uma certa diversidade na alimentação de espécies nos vários níveis da cadeia alimentar, este processo explica porque é que as concentrações mais elevadas de contaminantes são encontradas nos passaros predadores ou aves de rapina e não nos organismos simples em contato direto com o contaminante.

2.6 Degradação

Se um composto for rapidamente metabolizado não atingirá concentrações críticas, mesmo se tiver tendência a entrar em organismos vivos pelos percursos acima descritos. Nestas condições os compostos que entram no organismo serão degradados até o resíduo do composto ter uma solubilidade aquosa suficientemente elevada para ser removido por excreção. A alteração da solubilidade da molécula pode acontecer como resultado da adição de grupos polares ou pela redução da massa molecular.

A velocidade metabólica do molécula é muito dependente da sua estrutura. Uma das razões para tantas moléculas orgânicas ter uma velocidade metabólica lenta é a presença de átomos de cloro na estrutura.

água contaminada do lago		concentração de DDT (mg kg^{-1})
plâncton		5,0
peixe predador		40-100,0 tecido adiposo
ave predador		1600 tecido adiposo

Figura 2.5. a cadeia alimentar e o processo de bioacumulação

2.7 Transporte e concentração de iões metálicos

É possível descrever o transporte de compostos orgânicos neutros em termos simples porque em geral são pouco alterados pelo processo de transferência entre locais no ambiente. Em muitos casos os compostos formados pela alteração das substâncias poluentes originais têm características físico-químicas semelhantes. Esta situação muda com muitos dos metais que provocam danos no ambiente. Nestes casos as propriedades dos produtos de degradação parcial das moléculas pode ser bastante diferentes.

Os elementos que provocam maior preocupação ambiental são da primeira transição da tabela periódica e alguns metais pós-transição. Os três elementos chumbo, cádmio e mercúrio são frequentemente designados pelo termo “metais pesados”. Estes metais têm elevada bioconcentração em organismos marinhos, são tóxicos e, em contraste com muitos elementos de transição, não têm funções biológicas.

Nesta secção serao introduzidos os princípios que governam o transporte de metais no ambiente aquatic e apontam os locais onde se pode encontrar elevadas concentrações dos metais pesados.

2.7.1 Solubilização de iões metálicos

Muitos elementos que entram no ambiente estão numa forma insolúvel em resíduos industriais, em produtos manufacturados no fim do ciclo útil ou presentes em depósitos como minérios. Massas substanciais podem ser formadas pel deposição da atmosfera na forma de sais insolúveis. Em geral a solubilidade de metais aumenta com uma redução do pH. Alguns dos problemas provocados pelo “chuva ácida” são atribuídos à solubilização de minerais. A chuva solubilize os compostos metálicos e, além de diminuir o pH do ambiente dos peixes, alteram a concentração de metais tóxicos nos órgãos do peixe. Os problemas causados pelo uso de canalização de chumbo são piores em regions com água macia e ácido, e de menor gravidade em regions com água de elevada dureza e alcalina.

A solubilização de sais é também facilitada pela formação de complexos com compostos orgânicos. Estes compostos podem ser de origem antropogénica (por exemplo, agentes de complexação presentes em detergents), mas também podem ter proveniência natural. Os ácidos húmicos ou fulvicos produzidos pela decomposição de material orgânica pode contribuir para a solubilização de metais. O ácido húmico é o componente principal de substâncias húmicas que por sua vez são constituintes de solo, turfo e carvão. Estes ácidos também são presentes em ribeiros, lagos e o oceano. Estes ácidos são geralmente referidos no plural porque são uma mistura complexa de vários substâncias que têm na sua estrutura grupos carboxílicos e fenólicos. Os ácidos funcionam como ácidos di- ou tri-básicos e podem formar complexos com metais no ambiente e existir na forma de colloids húmicos. Os ácidos fúlvicos têm massas moleculares inferiores às húmicos, um conteúdo de oxigénio superior e são frequentemente utilizados como suplementos ou aditivos para corrigir ou melhorar o comportamento de solos.

2.7.2 Deposição em sedimentos

A tendência de deposição de complexos inorgânicos em sedimentos pode ser aumentada pelo aumento de pH no local. A gama de pH que provoca a precipitação de complexos inorgânicos varia com a natureza do metal, mas muitos metais de transição precipitam em condições alcalinas. A deposição de alguns complexos pode provocar a codeposição de outros metais como resultado de interações características entre as espécies. Estes mecanismos de interação incluem: adsorção; troca iônica; complexação com o sedimento.

Uma mudança da natureza oxidante ou redutor da água no local pode influenciar as propriedades químicas no local e resultar em solubilização nalguns casos ou precipitação noutros. A maioria dos íons de metais de transição pode existir em diferentes estados de oxidação em solução (ferro por exemplo pode existir como Fe^{2+} e Fe^{3+}). O elemento de ferro num ambiente ácido é presente na forma de íons de ferro Fe^{2+} . Em condições básicas o ferro existe na forma oxidada como um precipitado $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Em condições redutoras todas as espécies que contêm enxofre (por exemplo SO_4^{2-}) sofrem redução de modo a formar o íon S^{2-} , e este íon pode levar a deposição de metais, tais como chumbo ou cádmio, na forma de sulfuretos insolúveis.

2.7.3 Assimilação por organismos

As secções anteriores tornam evidente o percurso de compostos tóxicos, orgânicos e inorgânicos, o risco de transferência para seres vivos pelos organismos que se alimentam por filtração da água local. Muitos metais são retidos no organismo como íons. Outros, particularmente cádmio e mercúrio, podem ser assimilados na forma de complexos organo-metálicos. Normalmente estes complexos têm um comportamento químico semelhante aos compostos orgânicos hidrofóbicos, que acumulam em tecidos lípidos. A distribuição dos compostos no corpo do ser vivo depende muito das interações químicas estabelecidas, mas a distribuição de chumbo e cádmio em moluscos bivalves (vieiras ou “scallops” em inglês) é ilustrado como exemplo na seguinte tabela.

orgão	% massa do	concentração mg kg ⁻¹	
	molusco	Pb	Cd
gílios	10	52	<20
músculo	24	<5	<20
tecido lípico	17	8	2000
intestino	11	28	<20
rins	1	137	<20
sedimento	--	3	0,11

Tabela 2.2. acumulação de chumbo e cádmio nos órgãos de moluscos bivalves

Um dos metais que está atualmente a originar alguma preocupação ambiental é o alumínio. O alumínio não é um metal de transição nem é um metal pesado, mas encontra-se em abundância em estruturas alumino-silicatos em barros, normalmente na forma insolúvel. Uma alteração de pH, para valores mais baixos, resulta numa solubilização deste elemento.

2.8 O que é uma concentração perigosa

Nesta secção apresentamos alguns conceitos importantes necessários para compreender a transferência de poluentes no ambiente e, no caso de degradação ser lenta, como a redistribuição de compostos pode acontecer.

A interpretação de dados analíticos obtidos nos estudos do ambiente deve ser baseada na relação entre a concentração analítica e o efeito do composto tóxico no organismo. A correlação entre estes parâmetros pode não ser tão fácil como parece.

A avaliação toxicológica de substâncias tem sido efectuada em muitos compostos que estão associadas com vários problemas ambientais. Normalmente estas avaliações são efectuadas em condições controladas de elevada dose e tempo curto de exposição. Estas avaliações podem ter o objetivo de determinar a dose ou concentração que é capaz de causar a morte de uma certa percentagem de organismos teste. O teste LD₅₀ por exemplo, determina a

dose de uma substância que é necessário para matar 50% da população teste. Este teste não é muito relevante para avaliar a toxicidade de uma substância no ambiente quando é mais provável que a exposição acontece durante um intervalo longo e com concentrações mais baixas. O efeito de exposição nestas circunstâncias pode não ser letal, mas pode reduzir a velocidade de crescimento de uma população ou causar um aumento do número de mutações nas crias de uma espécie e, depois de várias gerações reduzir a população. A avaliação de efeitos de exposição crónica é frequentemente complexo de monitorizar e é, em muitos casos, influenciada por parâmetros externos (clima ou níveis residuais de substâncias no ambiente) difíceis de controlar.

Um dos aspectos que dificulta a avaliação do impacto de substâncias tóxicas no ambiente é precisamente o efeito sinérgico ou antagónico de compostos residuais. Por exemplo, o efeito de dióxido de enxofre e partículas sólidas de pó é em muitos casos pior do que os componentes separados. O efeito tóxico de amónia em água aumenta com uma diminuição do pH da água. A consequência das interacções entre componentes é que torna a interpretação das observações analíticas bastante mais difíceis.

2.9 A escolha do local de recolha de amostras

Nesta secção foram apresentados alguns dos percursos pelos quais compostos tóxicos podem ser transportados entre locais no ambiente. Na base destes processos é possível prever as classes de organismos que podem ser afectadas por compostos diferentes. Este tipo de análise é necessário antes da implementação de novos programas de monitorização. A identificação de **percursos críticos** e **grupos críticos** pode ajudar reduzir as dificuldades e a dimensão do investimento que é aplicada na caracterização ou resolução de problemas ambientais. Neste âmbito o percurso crítico é o caminho através do qual a maior concentração do poluente passa e o grupo crítico é o conjunto de organismos (ou pessoas) que está mais em risco no final do percurso do poluente. Se a concentração do composto tóxico em amostras recolhidas do grupo crítico estiver inferior à gama permitida, é provável que a concentração do

mesmo composto será inferior em outros organismos. A monitorização dos compostos pode ser concentrada no percurso crítico, mas é evidente que o controlo da concentração de substâncias deve continuar em regiões mais alargadas. Esta medida salvaguarda a análise errada ou a alteração da situação com a passagem de tempo. O programa de monitorização deve sempre ter flexibilidade suficiente para precaver todos os cenários alternativos que podem previsivelmente surgir.

Considere a descarga de águas contaminadas numa área restrita em que existe uma atividade piscatória intensa. Se a água for contaminada em grau moderado com sais de transição e actínídeos, quais seriam o percurso e grupo crítico?

Os compostos metálicos provavelmente acumulavam no sedimento na zona do estuário e a contaminação acumulada seria ingerida por organismos que se alimentam por filtração do meio aquoso. Consequentemente é provável também que o grupo crítico seria a população local que se alimenta do peixe capturado no mar local.

Existem naturalmente outros percursos. Uma parte do sedimento pode ser arrastado pelo movimento e correntes do mar e ser depositada na praia onde secava e seria levantada e dispersa pelo vento na costa. Neste caso o grupo crítico pode incluir os membros da população local que passam um certo tempo na praia ou zona costeira, com as substâncias a serem ingeridas por inalação.

Quais as propriedades químicas e físicas que esperava de um composto que se tornou um poluente global? O primeiro pré-requisito é que o composto deve estar numa forma que permita uma larga dispersão. A dispersão pode ser efetuada pela atmosfera ou pela hidrosfera. As propriedades que influenciavam esta dispersão é a volatilidade, solubilidade e, se o composto estiver no estado sólido, o seu tamanho de partícula.

O composto deve ter uma elevada resistência a degradação na atmosfera ou na hidrosfera e não deve ser significativamente degradada (sofrer metabolismo) pelos organismos. É evidente que um composto facilmente degradado não podia alcançar as concentrações no ambiente para provocar problemas. Deve estar

consciente que em certos casos não são os compostos que causam problemas mas sim os produtos da sua degradação.

Se o problema provocado pelo composto está relacionado com o seu efeito em seres vivos, deve existir um mecanismo através do qual o composto é concentrado depois de ingestão.

Finalmente, se o composto é considerado um problema global deve ter algum efeito negativo. Existem várias classes de composto que preenchem todas as condições listadas mas não são tóxicos.

Capítulo 3 - As técnicas de análise aplicadas ao ambiente

3.1 Introdução – os métodos instrumentais

Nesta secção da UC consideramos as técnicas analíticas aplicadas na avaliação de contaminantes do ambiente. Na secção anterior vimos como substâncias tóxicas podem acumular em locais específicos. Em certos casos, da classe de dioxinas por exemplo, é possível seguir a variação a partir de concentrações de apenas 1 ng.litro^{-1} . Outras substâncias podem atingir concentrações da ordem de dezenas ou centenas de mg.litro^{-1} . Nalguns casos a técnica aplicada pode registar parâmetros que variam com a qualidade de água, por exemplo a acidez ou a dureza.

Q₁ Baseado no seu conhecimento de técnicas analíticas, identifique os métodos analíticos que podiam ser aplicados na avaliação da concentração de compostos orgânicos e inorgânicos no ambiente.

Resp₁ As técnicas clássicas aplicadas às amostras de água são volumétricas e gravimétricas. Estas técnicas são de aplicação rápida, relativamente precisas, e simples a aplicar, mas têm as desvantagens de serem intensivos no sentido que a repetição da análise para muitas amostras ocupa bastante tempo e limitados em termos de precisão. É evidente que existem equipamentos automáticos que podem reduzir esses problemas. As análises gravimétricas podem oferecer grande precisão em certos casos, mas também têm a desvantagem de mostrar uma sensibilidade elevada à interferência de outras espécies. É necessário ter muita habilidade para obter resultados reproduzíveis e precisos e normalmente, devido à natureza dos métodos de formação, filtração e secagem de precipitados, demoram bastante tempo.

Os métodos instrumentais são geralmente mais apropriados quando as concentrações das espécies são da ordem de poucos mg litro^{-1} . Em muitos casos o processo de análise demora pouco tempo e pode ser automatizado. Também é evidente que as amostras não podem ser analisadas sem uma correcta preparação e o tempo de calibração do instrumento de medida também deve ser levado em conta. Os instrumentos aplicados no domínio de Química Analítica Ambiental aplicam processos cromatográficos, espectroscópicos e electroquímicos. Nesta secção serão descritas

resumidamente estes métodos analíticos, de modo a efectuar uma revisão dos pontos fundamentais para facilitar a compreensão de alguns dos exemplos ilustrativos a incluir nas próximas secções.

3.2 As técnicas espectroscópicas

Química Analítica pode ser definida como a ciência de determinação da composição atómica ou elementar de materiais. Historicamente o desenvolvimento de métodos analíticos seguiu a introdução de instrumentos novos. As primeiras análises foram baseadas em técnicas gravimétricas tornadas possíveis com a invenção de balanças de precisão. No início do século XX as técnicas analíticas mais importantes foram as técnicas gravimétricas e volumétricas. Gradualmente introduziram-se os métodos colorimétricos, inicialmente usados para melhorar os resultados dos métodos volumétricos. Nos anos 30 aplicaram-se medições eléctricas para detectar mais precisamente o ponto final de titulações. Durante os últimos 25 anos o progresso rápido no campo da electrónica tem provocado uma verdadeira revolução em instrumentos analíticos.

Na verdade, quase todos os aspectos físicos de um elemento ou de um composto podem servir como base da quantificação do material numa amostra. Entretanto, em termos práticos, certas técnicas têm vindo a ocupar posições de maior importância como consequência da sua generalidade de aplicação ou conveniência de operação. Espectroscopia, particularmente na região visível do espectro electromagnético, é uma das técnicas mais largamente usadas na química clínica e em laboratórios analíticos e de investigação - de facto muitas substâncias são coloridas ou podem ser facilmente convertidas de modo a formar derivados coloridos. Os instrumentos a utilizar fazem parte do equipamento básico da maior parte dos laboratórios e são fáceis de operar. Nesta segunda secção da disciplina de Química Analítica Ambiental abordamos os seguintes aspectos: a absorção de radiação por moléculas e a relação entre esta absorção e a estrutura das moléculas, os cálculos que podem ser feitos para obter a concentração da substância a partir da absorção do "analato" e o equipamento necessário para fazer as medições. Em princípio, as medições podem ser feitas nas regiões infravermelho, visível e ultravioleta do espectro, e incluir-se-ão

descrições das diferentes técnicas aplicáveis a estas zonas nas várias secções dos apontamentos. Incluir-se-á ainda, nesta secção dos apontamentos, a descrição de uma técnica relacionada com as anteriores - espectroscopia de fluorescência, em que a quantidade de radiação emitida depois de excitação da solução a ser estudada está relacionada com a concentração da espécie excitada.

3.3 Espectroscopia molecular

Em métodos espectroscópicos a amostra da substância a analisar absorve radiação electromagnética de uma fonte apropriada e a quantidade de radiação absorvida está relacionada com a concentração da substância em solução. Uma solução de um sulfato de cobre é azul porque absorve a cor complementar, amarelo da luz "branca" e transmite a luz azul (veja a **Tabela 3.1**). Quanto mais concentrada for a solução de sulfato de cobre mais luz amarelo será absorvida e mais escura será a cor final. Na aplicação de uma técnica espectroscópica a quantidade de luz amarelo absorvido será estimada e relacionada com a concentração da amostra. Podemos compreender melhor a técnica de espectroscopia de absorção considerando o espectro electromagnético e a maneira como as próprias moléculas absorvem radiação.

Comprimento de onda absorvido (nm)		Cor absorvida		Cor transmitida
380 - 450		violeta		amarelo / verde
450 - 495		azul		amarelo
495 - 570		verde		violeta
570 - 590		amarelo		azul
590 - 620		laranja		verde / azul
620 - 750		vermelho		azul / verde

Tabela 3.1 cores complementares de soluções

O espectro electromagnético

A radiação electromagnética pode ser considerada como uma forma radiante de energia que se propaga através de uma onda transversal. A radiação pode ser facilmente detectada como a luz, ou, com mais dificuldade, como por exemplo os raios X, ultravioleta e micro-ondas. Para descrever muitas

das propriedades desta radiação é conveniente considerar um modelo ondulatório. No entanto o modelo ondulatório não é capaz de explicar todos os efeitos observados como consequência da absorção de luz, em particular aqueles associados com a absorção e emissão de energia radiante, sendo necessário considerar a teoria corpuscular, em que se admite a presença de fótons com uma energia proporcional à frequência. Em termos ondulatórios, há ainda a referir certas definições **Figura 3.1**.

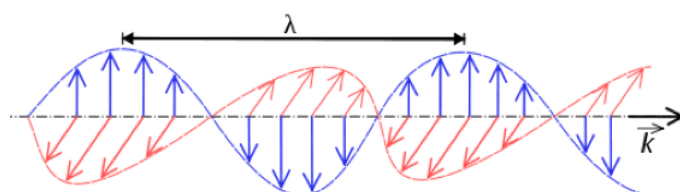


Figura 3.1 Forma de radiação electromagnética

Assim, o intervalo de tempo necessário para a passagem de dois máximos de uma onda por um dado ponto chama-se o **período da radiação**; chama-se **frequência**, ν , ao inverso do período, i.e. ao número de oscilações do campo por segundo. A **velocidade de propagação** da onda é a velocidade com que a onda se desloca no meio em questão e o **comprimento de onda**, é a distância entre dois máximos, ou mínimos, consecutivos da onda em estudo; o inverso do comprimento de onda é o **número de onda**, que é definido como o número de ondas por unidade de distância, (normalmente dado em termos de centímetros ou metros).

A relação entre o comprimento de onda e a frequência é,

$$c \text{ (m.s}^{-1}\text{)} = \nu \text{ (Hz)} \lambda \text{ (m)} \quad [3.1]$$

em que λ é o comprimento de onda (em unidades de metros) ν é a frequência (em sec^{-1} ou Hertz, Hz), e c é a velocidade de luz ($3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$). O número de onda, \bar{n} é dado em unidades de m^{-1} , pela relação,

$$\bar{n} = 1 / \lambda \quad [3.2]$$

O comprimento de onda de radiação electromagnética varia de cerca de 10 a 100 μm até vários metros; existem várias unidades que são usadas para exprimir esta propriedade.

$$\text{\AA} = \text{Angstrom} = 10^{-10}\text{m} = 10^{-8}\text{cm} = 10^{-4}\mu\text{m}$$

$$\text{nm} = \text{nanómetro} = 10^{-9}\text{m} = 10 \text{ Angstroms} = 10^{-3}\mu\text{m}$$

$$\mu\text{m} = \text{micrómetro} = 10^{-6} \text{ m} = 10^4 \text{ Angstroms}$$

A unidade de nanómetro é a preferida para as regiões de ultravioleta e visível enquanto na região infravermelha é mais comum usar o micrómetro. Em discussões de espectros infravermelhos é normal usar número de ondas em vez de comprimento de onda para definir a posição de uma absorção. Inclui-se a **Figura 3.2** para mostrar as zonas de espectro ultravioleta, visível e infravermelho.

Uma radiação electromagnética possui uma certa quantidade de energia. Quanto mais curto for o comprimento de onda da radiação mais energia ela tem. A relação entre frequência e energia ou comprimento de onda e energia é dada pela equação [1.3],

$$\text{Energia} = E = h \nu = h c / \lambda \quad [3.3]$$

em que h é a **constante de Planck**, que tem o valor de $6.626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$

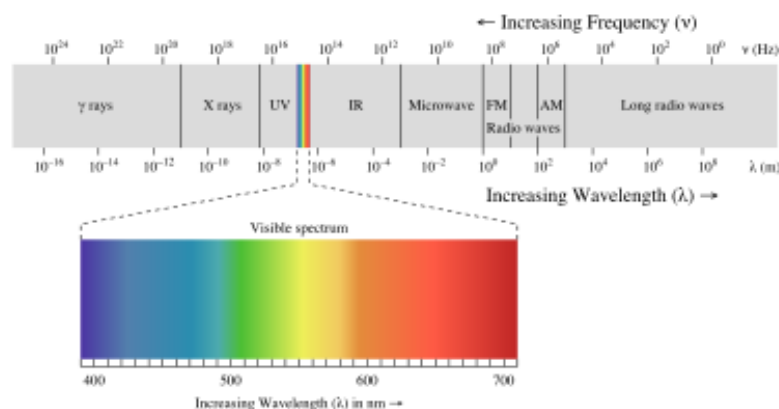


Figura 3.2 gamas comprimento de onda de radiação electromagnética

O espectro electromagnético pode ser dividido em várias regiões dependendo das propriedades da radiação. Nesta secção da disciplina não consideramos as regiões de radiação de energia elevada: radiação gamma e raios X. A região ultravioleta estende-se de 10 nm até cerca de 380 nm mas, em termos práticos, a região de mais interesse analiticamente é a de 200 até 380 nm, a gama de radiações designada por ultravioleta próxima. Na zona de radiações com comprimentos de onda mais baixos, o próprio ar absorve radiação e torna-se portanto necessário manter a amostra e o percurso de radiação em vácuo, complicando bastante a estrutura e operação dos instrumentos.

A região designada por visível é de facto bastante pequena e é a gama de frequências que o olho humano é capaz de detectar. Esta região estende-se de 380 nm até cerca de 780nm. A zona de infravermelho estende-se de 780 nm (ou 0.78 μ m) até 30,000 nm mas em termos analíticos a zona utilizada é de 2,500 até 25,000 nm. Nesta secção dos apontamentos não consideramos as radiações do tipo microondas ou rádio.

3.4 A absorção de radiação

Provavelmente a maneira mais simples de introduzir a ideia de absorção de radiação é voltar a considerar a absorção de luz na zona visível do espectro. Somos capazes de "ver" objectos porque eles absorvem ou reflectem radiação na zona visível. Quando radiação policromática (luz branca) passa através de uma solução, a solução absorverá certas frequências, deixando que as frequências que não é capaz de absorver sejam transmitidas. Estas frequências residuais serão vistas como luz colorida. Esta cor é complementária as cores absorvidas.

Existem três processos básicos através dos quais uma molécula pode absorver radiação; todos estes processos resultam num aumento do nível da energia interna da molécula, sendo o aumento igual à energia da radiação absorvida. Estes três tipos de energia interna são quantizados, isto é, existem níveis discretos de energia. Primeiro, a molécula roda à volta de vários eixos, sendo a energia associada com cada modo de rotação diferente. Assim ao fornecer energia à molécula torna-se possível o acesso a um nível superior

de energia rotativa. Numa transição rotacional o nível da energia rotacional da molécula aumenta. Segundo, os átomos, ou grupos de átomos numa molécula são ligados por ligações que podem mudar a sua dimensão. Cada molécula tem certas vibrações características que também são quantizadas. A molécula pode absorver uma certa quantidade de energia e aumentar o seu nível de energia vibracional. Finalmente, os electrões associados com uma molécula podem ser promovidos a um nível electrónico superior, esta é uma transição electrónica.

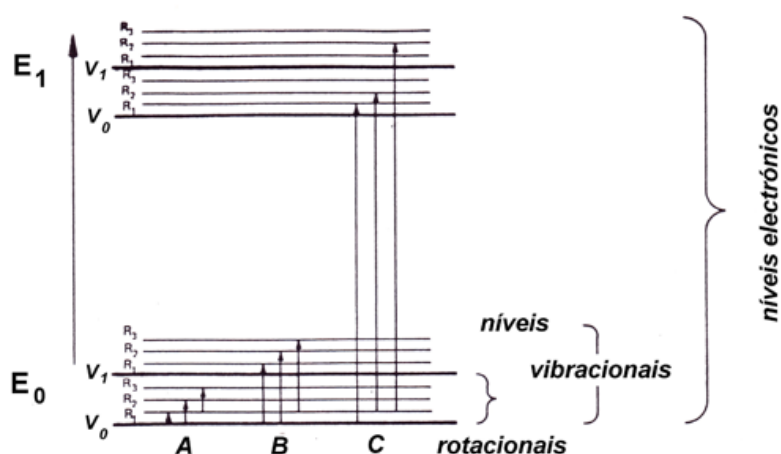


Figura 3.3 - transições de energia associadas à absorção de radiação

Como cada nível interno de energia (rotacional, vibracional e electrónico) tem um certo valor, as transições de um nível para o outro serão quantizadas, ocorrerão com a absorção de frequências específicas de radiação correspondendo a um certo valor de energia igual à diferença de energia entre os níveis inicial e final. Existem entretanto vários possíveis níveis de energia para cada tipo de transição e várias frequências podem ser absorvidas. Estas possíveis transições podem ser ilustradas usando um diagrama de energia do tipo incluído na **Figura 3.3**. Os níveis relativos das três classes diferentes de transição são da ordem electrónica > vibracional > rotacional, com um factor de aproximadamente 10 entre as energias necessárias. Transições rotacionais podem acontecer com energias baixas (comprimentos de onda elevados na zona das microondas ou infravermelho longínquo) mas transições vibracionais precisam de mais energia (na região infravermelho próximo) enquanto transições electrónicas precisam de frequências na zona visível e ultravioleta.

Transições puramente rotacionais podem ocorrer na zona longínquo infravermelho e microonda do espectro (com o comprimento de onda de cerca de 100 μm até 10 cm) onde a energia é insuficiente para provocar transições do tipo vibracional ou electrónica. A molécula, à temperatura do laboratório, está normalmente no seu estado electrónico mais baixo, designado por **estado fundamental** (ground state, E^0). Portanto a transição rotacional ocorrerá no estado fundamental electrónico (conjunto de transições A na **Figura 3.3**) entretanto em princípio é possível ter um número apreciável de estados excitados ocupados. Quando ocorrem transições rotacionais, linhas discretas de absorção são ausentes, ou frequências específicas de radiação serão absorvidas do espectro contínuo. Portanto informação fundamental pode ser obtida sobre as energias rotacionais de moléculas do espectro nesta região. Analiticamente, esta região (longínquo infravermelho ou microonda), tem tido pouca aplicação.

3.5 Espectroscopia Infravermelho

Aumentando a energia de excitação, passando para comprimentos de onda inferiores, transições vibracionais podem ocorrer simultaneamente com as transições rotacionais, com combinações diferentes de transições vibracionais e rotacionais. Cada molécula com um certo nível de energia rotacional e nível fundamental de energia vibracional pode ser promovida para níveis diferentes de energia rotacional dos níveis promovidos de energia vibracional (como mostra o conjunto de transições B na **Figura 3.3**). Podem existir também vários níveis diferentes de energia vibracional, cada um com vários níveis de energia rotacional. Esta situação conduz a um certo número de transições discretas. O resultado final é um espectro de absorções ou envelopes de absorções com estrutura fina não-resolvida. Os comprimentos de onda ou frequências destes envelopes de absorção podem ser relacionados com os vários modos de vibração da molécula. Normalmente estes envelopes encontram-se na zona média ou longínqua infra-vermelho. Alguns exemplos de espectros são incluídos na **Figura 3.4** para demonstrar a forma destes envelopes de absorção.

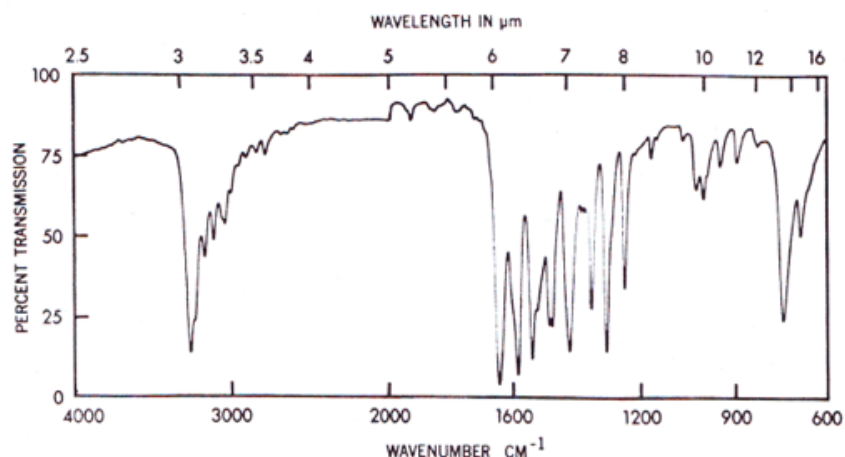


Figura 3.4 espectro com estrutura fina “não-resolvida”

Nem todas as moléculas são capazes de absorver energia na zona infravermelho do espectro. Para haver absorção tem que ocorrer uma mudança no momento dipolar (polaridade) da molécula. Uma molécula diatómica tem que ter um dipolo permanente (ligação covalente em que um par de electrões é partilhado indiferentemente entre dois átomos) para absorver, mas no caso de moléculas maiores este critério já não é exigido. Por exemplo, azoto, $N=N$, não pode ter um dipolo e portanto não pode absorver na zona infravermelha. Uma molécula não-simétrica, como por exemplo monóxido de carbono, tem um momento dipolar permanente e portanto pode absorver. Dióxido de carbono, $O=C=O$, não tem um dipolo permanente, mas numa vibração específica, pode adoptar uma estrutura que tem um dipolo e consequentemente pode absorver na zona infravermelho. No modo de vibração ilustrado na **Figura 3.5 a)** não existe um momento dipolar e deste modo a molécula não pode absorver, enquanto no modo de vibração da **Figura 3.5 b)**, o modo assimétrico, existe momento dipolar e neste caso a molécula absorve.



Figura 3.5 a) vibração simétrica sem absorção, b) assimétrica com absorção

Diz-se que no segundo caso existe um dipolo induzido e a condição para absorção está satisfeita. Na próxima secção dos apontamentos discutir-se-ão

os vários grupos de átomos e moléculas que podem absorver nas zonas infravermelho, visível e ultravioleta do espectro. Até agora considerámos só o caso de moléculas discretas porque quase todas as espécies em solução são de natureza molecular. No caso de espécies atómicas (que existem em chamas ou em arcos eléctricos) não existem modos de vibração ou rotação, sómente as transições electrónicas podem ocorrer. Estes aparecem no espectro como linhas bem definidas correspondendo às transições específicas e serão estudadas em mais pormenor noutra secção dos apontamentos.

Diz-se que no segundo caso existe um dipolo induzido e a condição para absorção está satisfeita. Na próxima secção dos apontamentos discutir-se-ão os vários grupos de átomos e moléculas que podem absorver nas zonas infravermelho, visível e ultravioleta do espectro. Até agora considerámos só o caso de moléculas discretas porque quase todas as espécies em solução são de natureza molecular. No caso de espécies atómicas (que existem em chamas ou em arcos eléctricos) não existem modos de vibração ou rotação, sómente as transições electrónicas podem ocorrer. Estes aparecem no espectro como linhas bem definidas correspondendo às transições específicas e serão estudadas em mais pormenor noutra secção dos apontamentos.

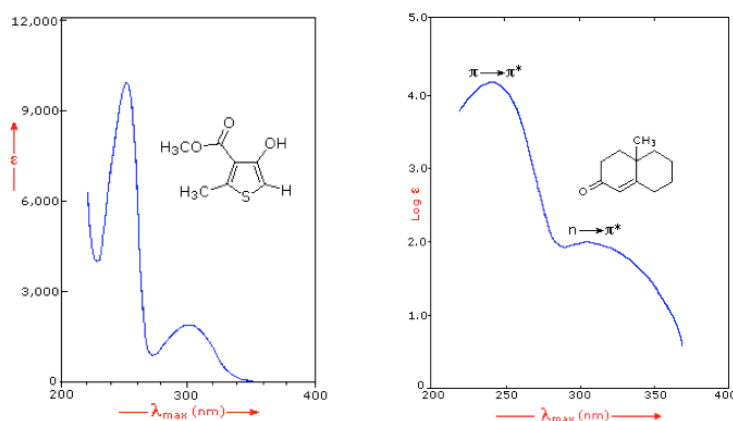
3.6 Espectroscopia ultravioleta-visível

A energias ainda mais elevadas (na zona visível e ultravioleta do espectro), transições electrónicas podem ocorrer, às vezes com sobreposição nas transições dos tipos rotacional e vibracional.

A inclusão de transições electrónicas resulta num número ainda maior de transições discretas, mas como estas transições são numerosas e muito próximas uma das outras não é possível a resolução das absorções em transições discretas e o resultado final é um espectro de bandas largas de radiação absorvida.

Espectros típicos de absorção obtidos na zona ultravioleta-visível são incluídos nas **Figuras 3.6 e 3.7**. Em geral o tempo de ocupação, ou **tempo de vida** do estado excitado, (excited state lifetime) é pequeno e as moléculas perdem a energia de excitação e voltam para o estado fundamental. A perda

de energia necessária para voltar ao estado fundamental normalmente ocorre através de uma colisão e subsequente evolução de calor. Em geral o calor de desactivação envolvido é tão pequeno que não é possível detectá-lo. Nalguns casos a energia é emitida como luz de frequência mais baixa do que a luz que provocou a excitação das espécies; este fenómeno será discutido na secção sobre "fluorescência".



Figuras 3.6 e 3.7 espectros típicos de moléculas orgânicas

As transições que são observadas nas zonas visível e ultravioleta do espectro electromagnético são consequência da absorção de radiação por grupos específicos e ligações na estrutura da molécula. A frequência e a intensidade da luz absorvida estão relacionadas com esta estrutura. A frequência ou comprimento da onda é uma medida da energia da transição e a intensidade depende a) da probabilidade da transição ocorrer quando o sistema electrónico da molécula interage com a radiação e b) da polaridade da molécula no estado excitado.

Tipos de transição

Numa molécula os electrões podem ser classificados em quatro grupos diferentes;

- i) Electrões de camadas completas que não estão envolvidos na formação de ligações. Estes têm energias de excitação muito elevadas e **não contribuem** para a absorção de luz da zona visível ou ultravioleta.
- ii) Electrões de ligações simples (do tipo sigma como por exemplo nas ligações dos hidrocarbonetos -CH₂-CH₂-). Estes também têm energias tão

elevadas que efectivamente **não contribuem** para a absorção nas zonas visível ou ultravioleta.

iii) Pares de electrões do tipo não-ligantes (designados por n) na camada exterior (como por exemplo aqueles nos átomos N, O, S e halogénios). Estes electrões são menos fortemente atraídos pelas moléculas e **podem ser excitados** por radiação visível ou ultravioleta.

iv) Electrões nas orbitais do tipo π , por exemplo em ligações duplas ou triplas. Estes são os electrões **mais facilmente excitados** e são responsáveis pela maioria das absorções associadas com os espectros electrónicos nas zonas visível ou ultravioleta.

Electrões residem nas orbitais ligantes e anti-ligantes de uma molécula. As orbitais não-ocupadas correspondem aos estados excitados de uma molécula e são do tipo σ^* , s^* ou π^* , π^* . Absorção de radiação resulta na promoção de um electrão até uma orbital do tipo antiligante. As transições mais comuns são as de orbitais do tipo π ou n até orbitais π^* e são representadas por $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$. Os electrões do tipo n podem ser promovidos, absorvendo radiação de alta frequência, até orbitais do tipo s^* , ($n \rightarrow s^*$). Estas absorções têm lugar na zona de comprimento de onda menor que 200 nm.

Encontram-se exemplos de transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ nas moléculas de cetonas com a estrutura $RC=OR'$. O espectro de acetona contém uma absorção de elevada intensidade do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ e outra de baixa intensidade do tipo $n \rightarrow \pi^*$. Encontra-se um exemplo da transição do tipo $n \rightarrow \pi^*$ na classe de éteres ($R-O-R'$). Como esta transição ocorre na zona abaixo de 200nm, éteres, e moléculas parecidas, tio-eteres ($R-S-R'$), e disulfuretos ($R-S-S-R'$) são “transparentes” (não têm absorção) na zona visível e ultravioleta do espectro.

As intensidades relativas de bandas de absorção podem ser representadas pelo valor da sua **absortividade molar**, ϵ , que é efectivamente uma medida da probabilidade de uma transição específica ocorrer. A absortividade molar é proporcional à fracção da radiação absorvida numa dada frequência de radiação e será tratada em mais pormenor quando se descrever a **lei de Beer**. Por enquanto, podemos simplesmente considerar que representa a

absorvância de radiação que passa através de uma solução de concentração 1 molar numa célula de 1cm, em que **absorvância** é $-\log(\text{fracção da radiação transmitida})$.

A probabilidade de uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$ ocorrer é maior do que a de uma transição $n \rightarrow \pi^*$, e portanto a intensidade da banda de absorção para a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ em geral é maior. Valores típicos de absortividade molar para uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$ são entre 1000 \rightarrow 100,000 enquanto que para a transição $n \rightarrow \pi^*$ são normalmente menos que 1000; ϵ é uma medida **normalizada** da intensidade das bandas de absorção.

Absorção por cromóforos isolados - Os grupos de uma molécula que absorvem radiação são designados **cromóforos**. Uma molécula que contém um cromóforo é um **cromogénio**. Um **auxocromo** não tem por si capacidade de absorver radiação mas em combinação com um cromóforo pode aumentar a absorção ou mudar a posição da máxima de absorção. Exemplos são os grupos $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ e os halogénios. Estes grupos contêm electrões não-ligantes que podem ter efeito nos electrões do tipo π no cromóforo.

Em princípio o espectro de um cromogénio não é significativamente influenciado por mudanças estruturais que ocorrem noutras partes da molécula. Por exemplo, no caso de acetona, $\text{CH}_3\text{C}=\text{OCH}_3$, e 2-butanona, $\text{CH}_3\text{C}=\text{OCH}_2\text{CH}_3$, as duas moléculas têm espectros muito parecidos em forma e em intensidade. Entretanto, quando as mudanças estruturais estão muito perto do cromóforo, ou se a alteração é grande, os espectros podem ser bastante diferentes.

Os efeitos, em termos do espectro de absorção, de dois cromóforos numa molécula (separados por pelo menos duas ligações simples) são, em princípio independentes e aditivos. Portanto no caso da molécula $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NCS}$, uma absorção máxima devida à presença do grupo CNS ocorre à posição de 245 nm com uma absortividade molar ϵ , de 800. Na molécula $\text{SCNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CNS}$, uma absorção máxima ocorre a 247 nm, com uma absortividade molar de aproximadamente o dobro da intensidade (2000). Interações entre os cromóforos podem perturbar os níveis electrónicos de uma molécula e portanto alterar o seu espectro.

Absorção por cromóforos conjugados - Quando ligações múltiplas (duplas ou triplas) são separadas por uma ligação simples, diz-se que as ligações são **conjugadas**. As orbitais do tipo π sobrepõem-se, reduzindo a diferença de energia entre as orbitais adjacentes. O resultado é uma mudança (shift) batocrômico no espectro de absorção e geralmente um aumento na intensidade de absorção. Quanto maior for o grau de conjugação maior será a mudança da posição da absorção máxima do espectro. Conjugação de ligações múltiplas com electrões não-ligantes ($n-\pi$ conjugação) também resulta em mudanças no espectro (por exemplo em moléculas com a estrutura $RR'C=CH-NO_2$).

Absorção por compostos aromáticos - Sistemas aromáticos (que contêm grupos do tipo fenilo ou benzeno) exibem conjugação. Os espectros entretanto são diferentes dos de outros sistemas conjugados, no que diz respeito à sua complexidade. O espectro de benzeno (C_6H_6) tem uma absorção forte na posição 200 nm com uma absorvidade de cerca de 6900 e uma banda mais fraca a 230-270 nm ($\epsilon = 170$), como mostra a **Figura 3.8**. Neste espectro é possível identificar uma estrutura fina, cada pico sendo resultado da influência dos sub-níveis rotacionais nas transições electrónicas.

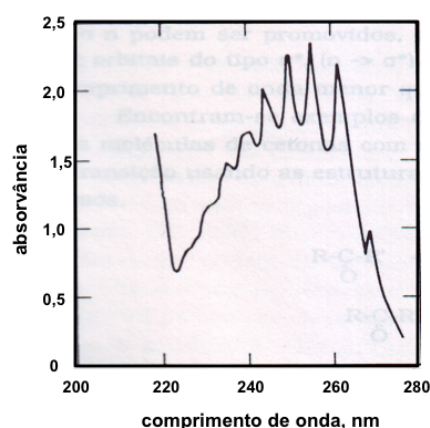


Figura 3.8 - espectra de benzeno

Com a introdução de grupos adicionais na estrutura da molécula de benzeno, o espectro da molécula sofre algumas mudanças com uma perda da resolução dos picos, uma mudança batocrômica e um aumento da intensidade das absorções registadas. Os grupos hidroxil, $-OH$, metoxil, $-$

OCH₃, amino, -NH₂, nitro, -NO₂ e aldéido -CHO, por exemplo, aumentam a absorção aproximadamente 10 vezes; este efeito é uma consequência da conjugação n- π . Os grupos metilo e halogénios são exemplos de grupos adicionais que têm um efeito auxocrómico.

Compostos aromáticos polinucleares (como por exemplo naftaleno) têm uma conjugação maior e portanto absorvem radiações de comprimento de onda maior. Por exemplo, naftaceno (4 anéis) tem uma máxima de absorção a 470 nm (na zona visível) e é amarelo, enquanto pentaceno (5 anéis) tem uma máxima a 575 nm e é azul.

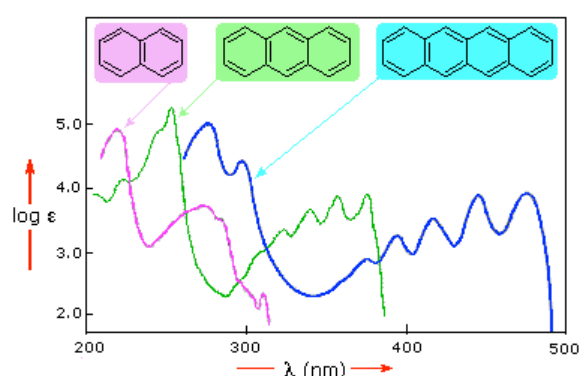


Figura 3.9 - espectra de moléculas polifenílicas

Moléculas polifenílicas (como por exemplo as moléculas incluídas na **Figura 3.9**) são capazes de demonstrar interações de ressonância através do sistema completo e um aumento do número de anéis resulta num aumento na mudança batocrómica da máximo de absorção.

Muitos compostos heterocíclis absorvem radiações na região ultravioleta do espectro e a presença de grupos adicionais causa a mesma mudança na posição de absorção máxima que no caso de compostos conjugados. Indicadores usados nas titulações ácido-base e redox são sistemas extensivamente conjugados e portanto absorvem na zona visível do espectro. A perda ou adição de um próton ou de um electrão provoca uma mudança na estrutura ou distribuição de electrões no composto e portanto na forma do espectro e a cor do composto.

Em muitos casos é conveniente estudar o comportamento de um composto usando técnicas espectroscópicas. Nos casos de compostos que não

absorvem na região visível ou ultravioleta do espectro é possível modificar a sua estrutura ou preparar derivados do composto de maneira que passam a absorver radiação nesta região. Técnicas espectroscópicas têm uma aplicação muito vasta no campo de medicina, e muitos testes clínicos têm uma base espectroscópica. Por exemplo, creatina numa amostra de sangue pode ser avaliada por reacção com o ião picrato numa solução básica formando um complexo colorido que absorve a 490nm. A quantidade de ferro existente numa amostra de fluido pode ser estimada por reacção com batofenantrolina e analisada por absorção a 535 nm. Estes são dois exemplos de muitos de componentes dos fluidos corporais que podem ser estudados.

Princípios de instrumentação

Um espectrómetro é um instrumento que é capaz de separar um feixe de radiação policromática nos seus componentes de radiação de vários comprimentos de onda. A **Figura 3.10** mostra a estrutura de um espectrómetro. Todos os espectrómetros têm certos aspectos estruturais em comum, a saber:

- i) uma fonte de radiação que é capaz de cobrir as frequências de interesse,
- ii) um monocromador que serve para seleccionar e apresentar à amostra um feixe estreito de comprimentos de onda,
- iii) um detector para converter a energia radiante num sinal eléctrico, e

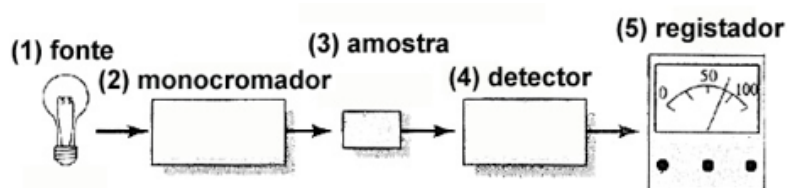


Figura 3.10 estrutura esquemática de um espectrómetro

- iv) um registador para produzir um registo do sinal em função do comprimento de onda.

A amostra pode ser colocada antes ou depois do monocromador no instrumento.

Fontes de radiação

i) **Espectro visível** - A fonte de radiação deve produzir um feixe de radiação de comprimento de onda apropriado para o instrumento em que está incorporada. Nenhuma fonte, no entanto, tem uma intensidade constante para a gama completa de radiação fornecida. A fonte mais comum para a zona visível do espectro é um filamento de uma lâmpada de tungstênio. Um exemplo do espectro produzido por esta fonte está incluído na **Figura 3.11**. A gama útil de radiação é de 325nm até 3 μ m, portanto esta fonte pode ser utilizada para a zona próxima ultravioleta e próxima infravermelha. É possível mudar a posição da máxima de emissão aumentando o potencial de trabalho da lâmpada (que tem o resultado de aumentar a temperatura do filamento da lâmpada), mas o tempo de vida da lâmpada é afectado negativamente.

ii) **Espectro ultravioleta** - Para a zona ultravioleta um tubo de descarga que contém o gás hidrogénio ou deutério é comumente utilizado. Estas fontes servem para fornecer radiação entre 185 nm e cerca de 375 nm. O tubo de deutério tem cerca de três vezes a intensidade do tubo de hidrogénio. Fontes de radiação ultravioleta têm que ter “janelas” de um vidro especial (quartzo), já que o vidro normal não é transparente para radiação ultravioleta. É comum usar um circuito de arrefecimento por água para dissipar o calor produzido neste tipo de fonte.

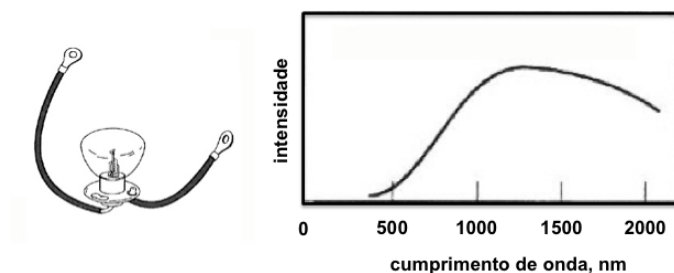


Figura 3.11 - lâmpada e espectra produzido pela fonte

iii) **Espectro infravermelho** - Espectrómetros da zona infravermelho normalmente têm uma gama de operação entre 2 e 15 μ m e a fonte mais comum é a emissora de Nernst. Este dispositivo é uma barra de vários óxidos de elementos. A resistência desta barra tem um coeficiente de temperatura negativo, portanto é preciso aquecê-la até cerca de 1500°C, mas uma vez quente o seu máximo de emissão é cerca de 1,4 μ m ou 7100 cm^{-1} . Outra

fonte que também é bastante comum é o “global”. A composição desta fonte é de carbide de silicon, a sua máxima de emissão situa-se à $1,9\ \mu\text{m}$ e tem que ser arrefecida durante a sua operação por uma circulação de água. O global é uma fonte menos intensa que a emissora de Nernst, mas mais satisfatória para comprimentos de onda superiores a $15\ \mu\text{m}$ porque a sua intensidade se reduz menos rapidamente que a da emissora de Nernst.

Na próxima secção veremos como é possível compensar as variações da intensidade da fonte e a sensibilidade do detector com o comprimento de onda.

Monocromadores

O monocromador é a parte do espectrómetro que selecciona o comprimento de onda a ser apresentado à amostra. Este componente do instrumento contém lentes e espelhos para focar a radiação, fendas para eliminar os comprimentos não apropriados e controlar a pureza de emissão da fonte, e uma média dispersante para separar os componentes da radiação policromática proveniente da fonte. Existem basicamente dois tipos distintos de médias dispersantes, a) o **prisma** e b) a **grelha** ou **rede de difracção**.

a) **O prisma** - Quando a radiação electromagnética passa através de um prisma observa-se dispersão ou separação da radiação policromática nos seus componentes. É fácil de compreender que com a combinação de um prisma e uma fenda será possível seleccionar o comprimento de onda desejado. O prisma pode ser aplicado na zona de espectro ultravioleta, visível ou infravermelho. Entretanto, como a dispersão produzida pelo prisma é não-linear, o prisma não é tão conveniente na zona espectral de maior comprimento de onda. Prismas e lentes de vidro podem ser usados na zona visível do espectro, mas na região ultravioleta torna-se necessário o uso de materiais especiais.

Na zona infravermelho vidros “normais” e de sílica absorvem uma grande parte de radiação e os prismas e outros elementos ópticos têm que ser confeccionados de haletos de metais alcalinos ou terras alcalinas- que são transparentes à radiação da região infravermelha. O cloreto de sódio é usado na maioria dos instrumentos e serve para radiações na gama $2,5$ até $15,4\ \mu\text{m}$ ($4000 - 650\ \text{cm}^{-1}$). Para instrumentos que vão ser usados para estudar

comprimentos de onda maiores, KBr e CsI podem ser utilizados. Obviamente é necessário manter a atmosfera no compartimento do monocromador seca quando estes sais são utilizados.

b) **Grelhas ou redes de difracção** - Estes dispositivos são formados por uma superfície altamente polida com linhas paralelas gravadas para formar ranhuras uniformemente espaçadas ($1,500 - 30,000 \text{ ranhuras.cm}^{-1}$). As ranhuras servem como centros de dispersão para ondas de radiação que atingem a sua superfície. A grande vantagem do uso de grelhas é a sua linearidade de dispersão. Em geral obtém-se melhor resolução do espectro utilizando grelhas em vez de prismas e outra vantagem importante é que podem ser aplicadas em todas as regiões do espectro.

O uso de grelhas têm desvantagens e as mais importantes são relacionadas com a existência de uma máxima de radiação, com a produção de radiação de frequência de múltiplos da radiação incidente (**Figura 3.12**) e com defeitos associados com as falhas na marcação das grelhas.

Todos estes problemas podem ser resolvidos, usando combinações de grelhas, filtros ópticos ou técnicas avançadas de produção de grelhas.

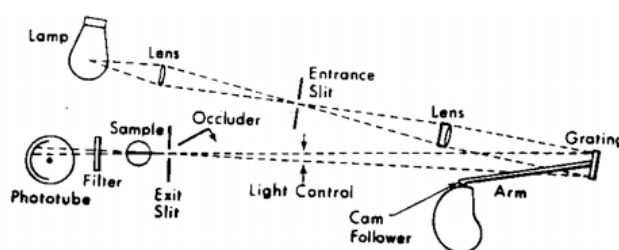


Figura 3.12 - estrutura de um espectrómetro simples

Hoje em dia é mais comum encontrar instrumentos baseados em grelhas do que nas lentes e espelhos, em parte por causa da simplificação da estrutura que o uso de grelhas holográficas oferece.

Células

É óbvio que a célula (contentor da amostra) que mantém a amostra no feixe de radiação no instrumento tem que ser transparente na zona do espectro

electromagnético a ser estudada. Os materiais utilizados e descritos na secção anterior também são aplicados na confecção de células.

Normalmente as células usadas em espectrómetros de radiação ultravioleta e visível têm a forma quadrada com uma espessura de 1 cm (a distância medida entre as paredes interiores da célula). A forma destas células é demonstrada na **Figura 3.13**. Para aplicações na zona infravermelha a célula mais comum é aquela com janelas de NaCl. É claro que o solvente a ser usado nestas células tem que ser escolhido com cuidado e não pode ser água. As células são protegidas da atmosfera molhada do laboratório guardando-as num exsicador, mas mesmo assim é normal “polir” as faces ópticas das células periodicamente para manter a sua transparência (Figura 3.14). Em certos casos (quando não se pode evitar o uso de certos solventes molhados ou aquosos) são utilizadas janelas de AgCl. Estas células têm a desvantagem de ser mais facilmente riscadas e de escurecer com o tempo devido à reacção provocada pela luz.



Figura 3.13 - células típicas aplicadas em espectroscopia UV/Vis

Os percursos curtos necessários para espectroscopia na zona infravermelho do espectro são difíceis de reproduzir, especialmente quando é necessário repolir as janelas das células periodicamente. Análise quantitativa não é fácil nesta região. É possível confirmar o percurso da célula utilizando técnicas de interferência. Em certas circunstâncias, células de percurso variável podem ser aplicadas com vantagem.

Quando as amostras estão no estado líquido é geralmente possível obter espectros aceitáveis usando a amostra sem diluição. Neste caso é desejável usar uma célula de percurso curto para manter a absorvância na zona

otimizada, usando células de 0,01 a 0,05mm. Nos casos em que é necessário preparar uma solução é normal usar concentrações elevadas simplesmente porque nenhum solvente é completamente transparente na região infravermelho e assim a absorvância do solvente é minimizada. Uma vez mais é preferível usar células com percursos pequenos.



Figura 3.14 - células de NaCl utilizadas para pastas/emulsões de nujol

É comum ter que examinar sólidos que não são solúveis nos solventes disponíveis ou que não são suficientemente solúveis para dar bons espectros. Nestes casos, é comum preparar "emulsões" das amostras usando um líquido viscoso como por exemplo "nujol" (**Figura 3.14**). Este líquido é um óleo mineral que tem uma vasta aplicação em espectroscopia. Nos poucos casos em que o nujol "esconde" zonas de absorção de interesse usam-se gorduras baseadas em cloro-fluoro-carbonetos (nome comercial "fluorolube"). Esta técnica é útil em análises qualitativa mas não é apropriada em análise quantitativa por causa de problemas de reprodutividade. Em certos casos é possível preparar uma amostra com KBr finamente dividido e comprimindo a mistura de modo a formar uma pastilha.

A técnica mais usualmente aplicada na análise de amostras gasosas envolve a utilização de células de percurso grande. Células de comprimento até 10 cm são normalmente utilizadas.

Detectores

A escolha de detectores depende do tipo de espectrometria a ser estudada. Os espectrómetros da zona infravermelha utilizam detectores implantados numa zona sensível com termopares ou resistências de platina que sofrem alterações no seu comportamento como resultado de uma variação de temperatura. É a sensibilidade deste processo de detecção que limita os

resultados obtidos em certos instrumentos. Mesmo com o uso de amplificadores, com o isolamento ou blindagem do detector (para minimizar a influência de radiação extrânea) e com a aplicação da técnica de transformadas de Fourier e varrimento múltiplo, a precisão de detecção em instrumentos IV ainda não é comparável com a de outros espectrómetros.

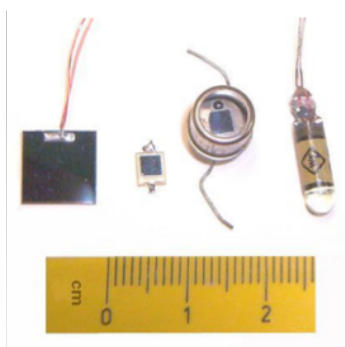


Figura 3.15 - detectores utilizados em espectroscopia UV/Vis

No caso de espectrometria de zona visível ou ultravioleta é provável que o instrumento será equipado com um detector do tipo fotocélula (exemplos ilustrados em **Figura 3.15**). Quando o fotão atinge o fotocélula do instrumento um sinal eléctrico é transmitido aos circuitos de detecção. A intensidade do sinal eléctrico é proporcional á intensidade da radiação detectada pela fotocélula. A "resposta" da fotocélula depende do comprimento de onda da radiação e é normal encontrar sistemas diferentes para as zonas diferentes do espectro.

Tipos de instrumentos

Enquanto todos os instrumentos têm a mesma estrutura básica (**Figura 3.12**), existem certas diferenças no desenho dos instrumentos dos vários fornecedores. Como qualquer outro campo da ciência, este campo está-se a desenvolver e todos os anos trazem modificações e melhoramentos dos instrumentos disponíveis. Nesta secção dos apontamentos incluiremos uma discussão geral dos tipos mais comuns disponíveis no mercado.

Espectrómetros de feixe único

Estes instrumentos constituem a classe mais comum, principalmente porque são os mais simples e portanto os mais baratos; além disso, oferecem

resultados adequados para a maioria das aplicações. Um bom exemplo desta classe é o espectrómetro Bausch e Lomb Spectronic 20. O desenho deste instrumento está incluído na **Figura 3.16**. Este instrumento baseia-se numa lâmpada de tungstênio e numa grelha de 600 ranhuras por milímetro. A fenda de saída deixa passar uma gama de frequências de cerca de 20 nm. O filtro remove as radiações de ordem superior a um. Radiação não absorvida pela amostra é detectada pelo detector que traduz a sua intensidade num sinal eléctrico, o qual, depois de ser amplificado, é registado na escala do espectrómetro.

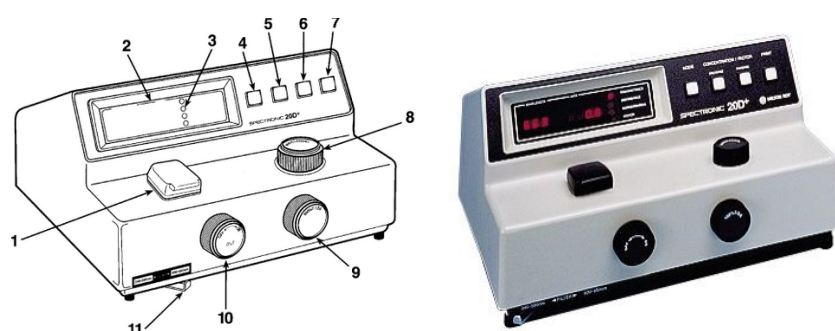


Figura 3.16. espectrómetro de Bausch e Lomb, modelo Spectronic 20D
1. amostra; 2. mostrador; 4. Selector funções; 8. comprimento de onda

Em secções anteriores já foi indicado que a intensidade da fonte de radiação e a eficiência dos detectores dependem da frequência de radiação. Naturalmente existem várias maneiras de compensar para este defeito e uniformizar a resposta do equipamento. É possível modificar a abertura da fenda, ou ajustar a amplificação do sinal fornecido pelo detector para compensar este efeito.

Um instrumento de um feixe único terá um dispositivo para colocar no feixe de radiação para ajustar o zero do instrumento. Para confirmar o ajustamento do instrumento na condição de transmissão máxima, coloca-se no instrumento uma célula que contem o solvente a ser usado para dissolver a substância a analisar. Através do controle de sensibilidade, o sinal de 100% transmissão é ajustado. Depois de completar esta afinação, o espectrómetro pode ser usado para analisar a amostra. Em princípio a afinação deve ser confirmada para todas as frequências a serem estudadas.

únicas transições em que podem participar são transições electrónicas. Como estas transições são discretas, (só podem ter lugar entre níveis de energia bem definidos), os espectros têm a forma de linhas discretas de emissão ou absorção. Existem várias técnicas para obter átomos e registar os seus espectros de emissão ou absorção. As técnicas principais, descritas neste capítulo, são a) espectroscopia de emissão, em que se usa um arco (ou faísca eléctrica), ou uma chama e b) espectroscopia de absorção, em que se avalia a quantidade de energia que as moléculas absorvem numa chama.

Espectroscopia de emissão

Esta é uma técnica de grande utilidade na determinação de quantidades de componentes numa mistura de compostos inorgânicos. Uma das suas aplicações é na análise directa de amostras sólidas.

Basicamente a amostra, na forma de um pó finamente dividido, coloca-se num eléctrodo de grafite (na forma de um copo). Passa-se então uma arco ou faísca de alta tensão entre o eléctrodo de grafite e um segundo eléctrodo. A passagem deste impulso de electricidade provoca a vaporização da amostra, produzindo um vapor de átomos dos elementos presentes na mistura, e os átomos individuais são excitados, sendo assim promovidos para níveis electrónicos superiores. Os electrões têm uma vida curta nos níveis excitados e rapidamente regressam para os seus níveis fundamentais com a emissão de um fotão ($\Delta E = h\nu$). Como existem para cada elemento várias possíveis transições, emite-se radiação de vários comprimentos de onda. A radiação emitida pela amostra passa através de um elemento dispersivo, um prisma ou uma grelha, que a separa num espectro de vários comprimentos de onda. O detector mais conveniente para registar este espectro é uma placa ou película fotográfica.

Um exemplo típico deste tipo de espectro está incluído na **Figura 3.18**. Vê-se que existe um grande número de linhas cuja intensidade depende do tempo de exposição, da concentração do elemento na mistura, da sensibilidade da emulsão fotográfica, etc,. Principalmente devido às dificuldades em padronizar a técnica de preparação da amostra, e também por causa das diferenças na facilidade de vaporização que existem entre elementos, é bastante complicado usar esta técnica para análises quantitativas. No

entanto, uma vez calibrado, o método pode ser aplicado ao estudo de vários elementos simultaneamente e a técnica tem uma aplicação industrial importante. Depois de uma calibração conveniente, a intensidade de cada linha registada no espectro pode ser relacionada com a concentração do elemento correspondente.

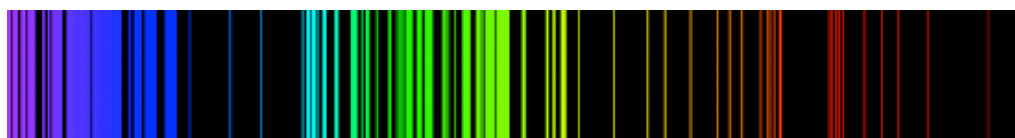


Figura 3.18 espectro de linhas (ferro)

Espectroscopia de emissão tem uma vasta aplicação em análises qualitativas. Nesta técnica faz-se uma experiência com uma amostra que contém um elemento conhecido (normalmente ferro) que se usa como padrão interno. Compara-se o espectro obtido com o espectro do padrão e através das posições das linhas do padrão identificam-se os elementos presentes na amostra.

Espectroscopia de emissão na chama

Esta técnica já é bastante comum no laboratório de análises. Em princípio é muito parecida com a técnica de espectroscopia de emissão usando um arco eléctrico mas a fonte de energia, neste caso uma chama, é mais fraca e portanto o espectro de emissão é mais simples e contendo menos linhas. Como a amostra se introduz na chama na forma de uma solução, é mais fácil de controlar os vários factores que têm uma influência nos resultados, e portanto mais fácil de quantificar os resultados.

Vários tipos de queimadores aspirados podem ser usados nesta técnica e numa secção dos apontamentos sobre espectroscopia de absorção descreveremos a estrutura de alguns deles. Basicamente a amostra entra a chama na forma de uma nuvem de gotículas, o solvente vaporiza-se, deixando o sal desidratado na chama. O sal dissocia-se a temperatura elevada da chama e formam-se átomos dos elementos nos seus estados fundamentais. Uma fracção destes átomos absorvem energia da chama e são promovidos para um nível electrónico excitado. Ao regressar ao nível energético fundamental, os átomos emitem fotões que são detectados com o

monocromador/detector já familiar nos capítulos anteriores. A intensidade da emissão está directamente relacionada com a concentração da solução da amostra e portanto, através de uma curva de calibração, pode-se calcular a concentração do elemento a analisar na amostra (**Figura 3.19**).

Infelizmente esta situação ideal descrita nesta secção complica-se na vida real devido à presença de reacções que competem, às vezes de um modo eficiente, para os átomos excitados na chama. Discutir-se-ão estas reacções noutra secção dos apontamentos.



Figura 3.19 – espécies e processos numa chama de câmara de pré-mistura

Há alguns anos, chamas mais frias foram usadas em "fotometria de chama" limitando severamente o número de elementos que podiam ser estudados. Entretanto, hoje em dia, com o uso mais recente de chamas mais quentes, como por exemplo, de oxiacetileno e óxido de azoto-oxiacetileno, mais de 60 elementos podem ser analisados.

3.8 Espectroscopia de emissão num plasma

Durante os últimos anos, o uso de um plasma como fonte para espectroscopia de emissão, tem vindo a ser cada vez mais importante. Em 1974 o primeiro instrumento a usar plasma produzido por copulamento indutivo, (inductively coupled plasma, ou ICP), apareceu no mercado e desde a sua introdução foi evidente que esta técnica ia ser uma das mais importantes.

A descarga ICP é provocada pela influência de um campo de rádiofrequência num fluxo de gás. O gás, normalmente árgon, passa através de um tubo de quartzo à volta do qual existe uma bobina ou solenoide. Através do solenoide

passa uma corrente de electricidade de frequência entre 5 e 75 MHz e potência de 1 a 2 kW, provocando um campo magnético flutuante no gás. O efeito do forte campo magnético é a produção de calor. Em condições "normais", o argon não é um condutor eléctrico, mas a temperaturas elevadas o gás torna-se condutor. Para iniciar a descarga ICP é preciso fornecer uma faísca e rapidamente o centro do plasma se atinge temperaturas de 9,000 até 10,000K (**Figura 3.20**).

Existem certas vantagens com este género de fonte. A amostra pode ser introduzida na forma de um aerosol como no caso de espectroscopia de chama. Deste modo, a análise quantitativa e a manipulação da amostra torna-se mais simples do que no caso do uso de chama. Instrumentos de construção recente usam tubos fotomultiplicadores em vez de placas ou películas fotográficas. Assim a análise quantitativa de vários elementos torna-se muito mais fácil.

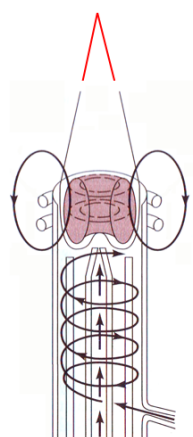


Figura 3.20 – estrutura de uma fonte/queimador ICP

A elevada temperatura do plasma elimina muitas das interferências que estão presentes numa chama e a grande maioria dos elementos a analisar são convenientemente excitados no plasma. O plasma oferece uma solução aceitável para os casos mais difíceis de elementos refractários (elementos que formam óxidos numa chama como por exemplo boron, fósforo, urânio e tungsténio), e para elementos que são dificilmente excitados como por exemplo zinco e cádmio. Os limites de detecção num instrumento com descarga ICP são comparáveis àqueles de instrumentos convencionais.

3.9 Espectroscopia de absorção atómica

Uma técnica relacionada com a de espectroscopia de emissão de chama é espectroscopia de absorção atómica. Nos últimos anos, esta técnica tem vindo a ocupar uma posição dominante no laboratório de análises. Nesta secção dos apontamentos discutir-se-ão, e comparar-se-ão, as técnicas de espectroscopia e espectrofotometria de absorção.

Como no caso de espectroscopia de emissão de chama, a amostra a estudar é aspirada para a chama do instrumento para converter o(s) elemento(s) na mistura a examinar em vapor atómico. Uma porção dos átomos que entram na chama estão excitados termicamente, mas a maioria estão presentes no seu estado fundamental. Estes átomos, no estado fundamental, podem absorver radiação proveniente de uma fonte especial daquele elemento incorporada no instrumento. O comprimento de onda que a fonte fornece é exactamente o comprimento de onda que os átomos, na transição do estado fundamental para um estado excitado, absorverão.

Em princípio, a espectrofotometria de absorção é idêntica á espectroscopia de absorção já descrita num capítulo anterior. Esta absorção obedece também à lei de Beer, isto é, a absorvância da radiação é directamente proporcional ao percurso de radiação e à concentração do vapor atómico na chama. Infelizmente não é muito fácil determinar estas variáveis mas o percurso pelo menos é constante e a concentração do vapor atómico deve ser proporcional á concentração da solução aspirada. Em geral, a análise de uma solução envolve a preparação de uma série de amostras e uma curva de calibração.

Apesar da pequena fracção de átomos disponíveis para absorção com chamas de elevada temperatura, como por exemplo as chamas de oxiacetileno e óxido de azoto e oxiacetileno, um grande número de elementos podem ser analisados com esta técnica. Tal como no caso da fluorimetria, nesta técnica mede-se a diferença entre zero e um sinal finito, o limite de detecção é bastante baixo dado que a estabilidade do detector e o ruído (electrónico) associado com o sistema de chama é pequeno.

A grande desvantagem da técnica em relação á de espectroscopia de emissão de chama é que para cada elemento é preciso uma fonte específica.

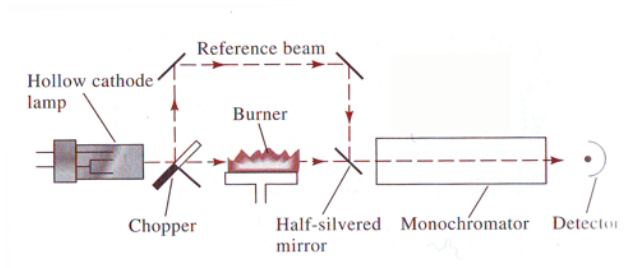


Figura 3.21 estrutura de um espectrómetro de absorção atômica

3.10 Instrumentação

Tal como no caso de espectroscopia de absorção, as necessidades instrumentais de espectroscopia de absorção atômica são uma fonte, uma célula (neste caso a chama), um monocromador e um detector. A chama situa-se entre a fonte e o monocromador. Ilustramos o esquema de um espectrómetro de absorção atômica na **Figura 3.21**. A ilustração mostra a estrutura de um instrumento de dois feixes em que se mede a razão I_0/I . Neste esquema, a radiação da fonte divide-se em duas partes pela acção de um interruptor (chopper): apenas metade da radiação passa através da chama, o resto tem outro percurso que evita a chama. O detector mede alternadamente os dois sinais. O amplificador do detector é ajustado para receber só uma certa frequência, aquela de emissão.

Nesta secção descrevem-se as várias componentes do espectrómetro para clarificar o seu funcionamento.

A fonte - As fontes utilizadas neste tipo de instrumento são quase exclusivamente do tipo lâmpada de cátodo oco, **Figura 3.22**. Esta lâmpada é uma fonte de radiação de gama estreita que emite quase monocromaticamente. Consiste de um cátodo oco do elemento a ser analisado ou uma liga do elemento e um anodo de tungsténio. O envólucro da lâmpada é um tubo de vidro com uma janela de quartzo (as linhas de radiação produzida estão geralmente na zona ultravioleta do espectro). O gás interno é normalmente argon (ou outro gás inerte como por exemplo neon) á pressão reduzida. Aplica-se um potencial elevado entre os eléctrodos da lâmpada provocando uma ionização do gás. Os iões positivos formados no anodo são acelerados pela diferença de potencial entre os eléctrodos; bombardeiam o cátodo e consequentemente uns átomos do cátodo são

vaporizados. Os electrões dos átomos excitados do cátodo são promovidos para níveis electrónicos superiores e ao regressarem ao seu estado fundamental, estes electrões emitem radiação característica do elemento. Naturalmente outras linhas de radiação são emitidas, as do gás que se usa para encher o envólucro por exemplo, mas estas frequências em geral são bastante afastadas das de interesse principal.

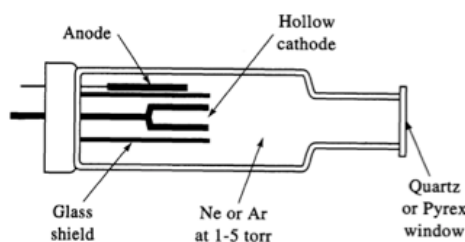


Figura 3.22 – a lâmpada de cátodo oco

A radiação da lâmpada passa através da chama e certas frequências, aquelas que têm a energia certa para provocar uma transição do estado fundamental para o primeiro nível excitado, são absorvidas. Esta radiação designa-se por linha de ressonância.

Em alguns casos é possível fabricar o cátodo da lâmpada com uma mistura de vários elementos e naturalmente estas lâmpadas podem ser utilizadas para fornecer radiação de várias frequências. Entretanto, em geral, estas lâmpadas têm uma vida mais curta do que as lâmpadas específicas como resultado da deposição preferencial de um dos elementos nas paredes do envólucro.

Uma outra fonte que se usa é a chamada lâmpada de descarga sem eléctrodos (electrodeless discharge lamp). Esta lâmpada consiste de um tubo de quartzo que contém uma pequena quantidade do metal ou iodeto de metal e um gás inerte. Os electrões excitados, produzidos pela ionização do gás inerte, colidem com os átomos do elemento produzindo uma radiação intensa. Estas lâmpadas fornecem uma fonte mais intensa de radiação que as de cátodo oco e são úteis para certos elementos que não podem ser estudados com fontes mais fracas.

Em espectroscopia de absorção atómica, uma fonte de radiação capaz de fornecer uma gama de radiação extremamente estreita é necessária porque a gama de absorção dos átomos da amostra é muito pequena. Com uma fonte

contínua de radiação, sómente uma fracção pequena da radiação será absorvida pela amostra. Com uma fonte de radiação da frequência correcta, a distribuição de frequências de radiação é mais pequena do que a distribuição absorvida pela amostra na chama (o efeito da elevada temperatura na chama é um aumento na gama de frequências que os átomos são capazes de absorver). Uma vantagem importante do uso de uma fonte de gama de radiação muito estreita é que se realiza um aumento da especificidade de detecção. Com uma fonte contínua, outro elemento (contaminando a amostra) que tem uma absorção na gama mais larga de frequências de uma fonte contínua, absorver-se-á e poderá interferir com o elemento a analisar. Com uma fonte mais estreita é muito menos provável que isto aconteça.

Queimadores - Existem dois tipos de queimadores / aspiradores que são comumente aplicados em espectroscopia de absorção atómica. O primeiro é o queimador de consumo total, ilustrado na **Figura 3.23**.

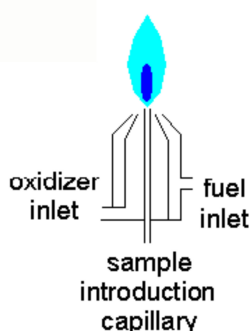


Figura 3.23 queimador de consumo total

Os gases de combustível e oxidante são misturados e queimados com a amostra na saída do queimador. A amostra aspira-se pelo efeito de venturi, isto é a passagem dos gases provocam um vácuo parcial acima do tubo capilar que resulta na aspiração da solução que contém a amostra a analisar. Ao sair do tubo capilar, a amostra vaporiza-se na chama do queimador. O queimador é de combustão total porque toda a amostra se consome na chama.

O segundo tipo de queimador/aspirador é o da câmara de mistura, também designado por queimador de fluxo laminar ou de pré-mistura, **Figura 3.24**. Neste sistema misturam-se os gases de combustão e oxidação com a

solução a analisar numa câmara separada do queimador. Mais uma vez, a solução a analisar aspira-se pelo efeito de venturi mas neste caso as gotículas da solução podem condensar e escorrer da câmara de mistura. As gotículas pequenas que ficam na mistura de combustão são queimadas na chama.

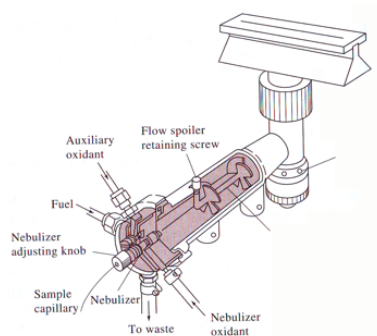


Figura 3.24 queimador com câmara de pré-mistura

Obviamente cada tipo de queimador tem as suas vantagens e desvantagens características. O queimador de consumo total usa a amostra inteira, mas tem um percurso no feixe de radiação mais curto e uma grande proporção da amostra não se vaporiza na chama. O resultado pode ser reflexão da radiação, que o detector interpreta como sendo absorção. Neste tipo de queimador a absorção registada é geralmente mais dependente do fluxo de gás e da posição do detector do que no caso de queimadores do tipo câmara de mistura. A viscosidade da amostra tem uma influência maior na eficiência de atomização no queimador de consumo total. Em compensação este queimador pode ser usado para aspirar amostras mais viscosas ou soluções que contêm uma elevada porção de sólidos e com chamas de várias composições de combustível.

Em geral os queimadores do tipo pré-mistura são limitados às misturas de combustão lenta. Enquanto uma grande porção da amostra se perde na câmara de mistura do queimador, a eficiência de atomização é maior e a incorporação da porção da amostra que entra na mistura é maior porque as gotículas formadas são mais pequenas. O percurso no feixe de radiação também é maior no caso de queimadores de pré-mistura.

Apesar das diferenças de construção entre os queimadores, não existem grandes diferenças na sensibilidade entre os queimadores usados nos vários instrumentos comerciais.

Chamas - As misturas mais comumente usadas em espectroscopia de absorção e emissão são incluídas na **Tabela 3.2** com as suas temperaturas máximas de combustão. Sem dúvida, as chamas mais comuns para espectroscopia de absorção atômica são as de ar-acetileno e óxido de azoto-acetileno com queimadores do tipo pré-mistura. A chama mais quente de óxido de azoto-acetileno é particularmente útil nos casos em que se formam óxidos estáveis em chamas mais frias. As chamas de ar-acetileno têm a desvantagem de absorver uma grande fração da radiação de comprimentos de onda menor que 200nm; a mistura argon-hidrogénio-ar é uma das melhores neste aspecto.

misturas de gases utilizadas em chamas de espectroscopia atômica, temperaturas de combustão (°C)			
propano-ar	1 700 – 1 900	acetileno-ar	2 150 – 2 300
propano-O ₂	2 700 – 2 800	acetileno-O ₂	3 000 – 3 500
H ₂ -O ₂	2 000 – 2 100	acetileno-N ₂ O	2 400 – 3 000

Tabela 3.2 Tabela de misturas de gases de combustão-oxidação

No caso de espectroscopia de emissão de chama, uma chama mais quente é preferível para a análise de um grande número de elementos e as chamas mais populares são as de oxiacetileno ou óxido de azoto-acetileno. A chama de oxiacetileno tem uma velocidade de queima elevada e não pode ser usada com um queimador de pré-mistura convencional. Uma chama "fria" como por exemplo ar-propano, é a mais apropriada para elementos facilmente excitados como sódio e potássio.

3.11 Introdução aos métodos cromatográficos

Geralmente atribui-se a descoberta da técnica de cromatografia ao cientista russo Mikhail Semenovich Tswett que, em 1906, descreveu a separação dos componentes de um extracto de folhas de uma planta através do uso de uma coluna de carbonato de cálcio, alumina e sucrose. De facto entre 1850 e 1900 foram apresentados os resultados de várias experiências por três ou

quatro grupos diferentes que podiam defender o seu direito a uma parte da honra da descoberta desta técnica. As experiências de Tswett e de outros grupos passaram despercebidas na literatura científica durante décadas. Eventualmente foram redescobertas e desenvolveram-se uma série de técnicas relacionadas que hoje formam a base de um dos campos mais importantes de química. Hoje em dia a cromatografia é definida na generalidade por um grupo de técnicas de separação que se baseia na distribuição dos componentes de uma mistura entre duas fases - a fase estacionária e a fase móvel. É provavelmente a técnica mais importante na separação de misturas complexas de compostos. Nesta secção dos apontamentos descrever-se-á a base teórica da técnica e os vários equipamentos usados na prática.

Os tipos de cromatografia incluídos nesta secção são as diferentes formas de cromatografia em plano, de exclusão, de permuta iónica, de fase gasosa e de alto desempenho. Incluem-se na primeira classe as cromatografias de papel em camada fina e os vários tipos de cromatografia com aplicação de diferenças de potencial eléctrico para separação de iões presentes na mistura.

Antes de iniciar o estudo da cromatografia seria apropriado rever algumas ideias introduzidos no tratamento de extracção por solventes e as leis de distribuição.

3.12 Princípios de cromatografia

É conveniente começar pela descrição de cromatografia de líquido-líquido. Neste caso específico os componentes da mistura a separar são distribuídos entre os dois líquidos, a fase estacionária (geralmente adsorvida na superfície de um suporte sólido que é inerte em termos de reacção química) e a fase móvel. Quando uma mistura de substâncias de estrutura química diferente é introduzida num sistema composto por dois líquidos (como por exemplo água e tetracloreto de carbono) as substâncias na mistura distribuem-se, de acordo com as afinidades que cada substância tem para as fases presentes. Considerando o caso mais simples, de uma só substância química, a relação entre as concentrações da substância em cada fase é dada pela equação

$$K_d = \frac{\text{concentração da substância na fase A}}{\text{concentração da substância na fase B}}$$

O valor de K_d , (o coeficiente de distribuição ou partição), para qualquer substância é dependente da temperatura do sistema em questão. Naturalmente uma das restrições da técnica de extracção como método de separação de misturas de compostos químicos é que os dois líquidos usados não podem ser miscíveis. O processo de extracção entre dois líquidos usando ampolas de extracção (ou de decantação) é demorado, para conseguir uma separação eficiente é necessário usar a técnica de extracção múltipla. A técnica de cromatografia líquido-líquido, pelo outro lado, é relativamente rápida e eficiente. Em cromatografia líquido-líquido, (ou análises de eluição), um líquido, normalmente imiscível com água, é adsorvido num suporte inerte e transferido para uma coluna de vidro. A seguir enche-se a coluna com o segundo líquido, (que pode ser uma mistura de solventes ou um sistema de tampão por exemplo), que deve ser imiscível com o líquido da fase estacionária. Aplica-se a mistura de substâncias a separar na forma de uma solução concentrada na parte superior da coluna e abre-se lentamente a torneira da coluna (**Figura 3.25**) para introduzir a mistura à coluna.

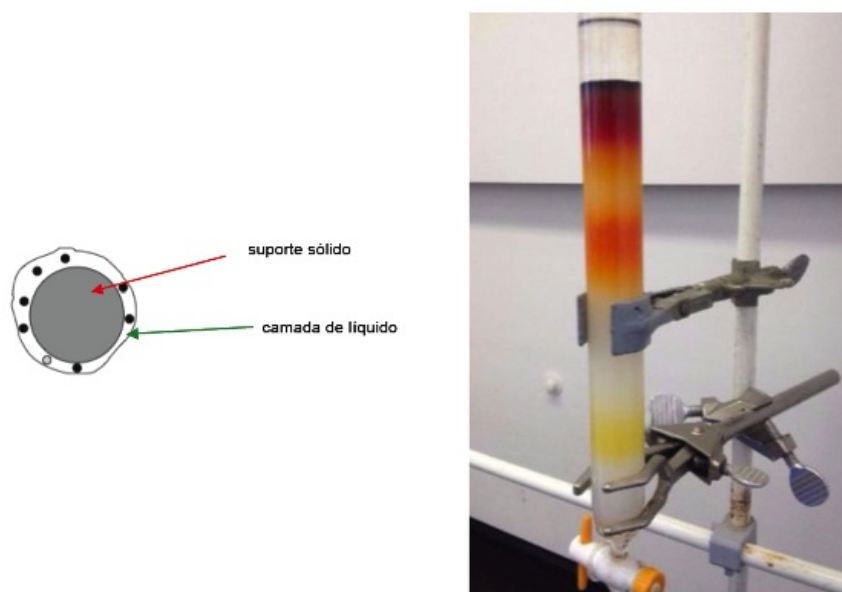


Figura 3.25 a fase estacionária e a coluna cromatográfica

Inicia-se o processo de separação introduzindo um volume da fase móvel na parte superior da coluna e removendo, da parte inferior da coluna, porções da fase móvel. As substâncias presentes na mistura estabelecem uma distribuição de equilíbrio entre as fases presentes no sistema. Os componentes que têm uma maior afinidade com a fase estacionária descem através da coluna mais lentamente do que os componentes que têm uma afinidade com a fase móvel. É esta diferença de afinidade, dando às diferenças de estrutura dos componentes na mistura, que é a base da técnica de cromatografia.

Podemos estabelecer uma análoga física dos processos químicos numa escala microscópica com o processo de separação através de um modelo simples. Considere o modelo de caixas de fósforos que se ilustra na **Figura 3.26**. A coluna de caixas no lado esquerdo do diagrama representa a coluna da fase estacionária, o líquido adsorvido no suporte inerte. A coluna do lado direito representa uma coluna composta por volumes de solvente, a fase móvel. Vamos supor que se coloca uma mistura de dois componentes, A e B, na coluna. Se nenhum dos componentes for solúvel na fase estacionária então ao adicionar a fase móvel, (em que seriam solúveis), os dois componentes desciam a coluna juntos e não seriam separados pelo processo. Vamos partir da hipótese que as substâncias têm afinidades diferentes para as fases presentes. Seja a substância A igualmente solúvel nas duas fases e 75% da substância B distribuída na fase móvel.

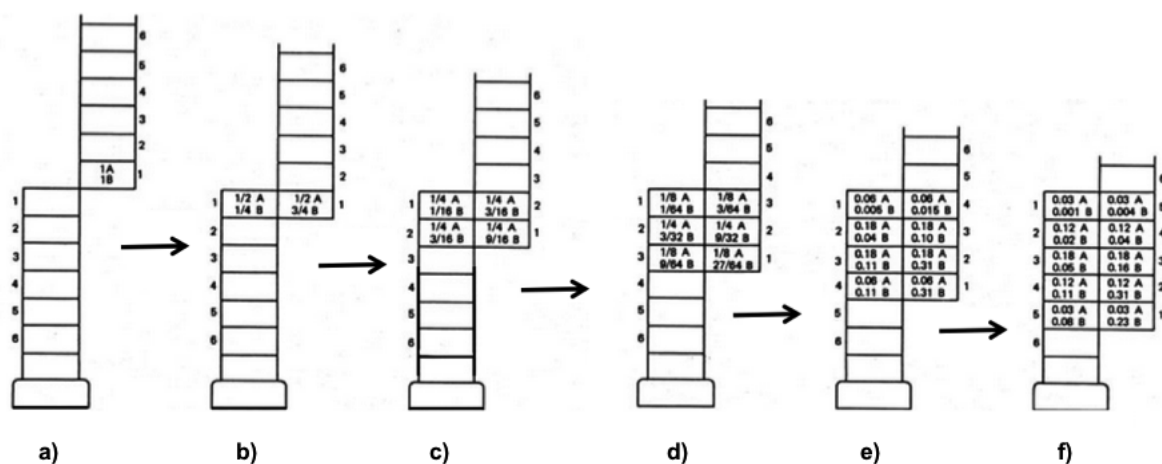


Figura 3.26 modelo "caixa de fósforo" do processo cromatográfico

Ao adicionar o primeiro volume da fase móvel à coluna estabelece-se o equilíbrio indicado pela **Figura 3.26 b)**. Transferindo um segundo volume da fase móvel à coluna os componentes da mistura são redistribuídos de acordo com as quantidades indicadas na **Figura 3.26 c)**. É óbvio que continuando este processo eventualmente chega-se a uma situação em que os componentes A e B estão separados e se a coluna tiver comprimento suficiente sairão da coluna em volumes diferentes de solvente. Já consideramos o caso das duas substâncias serem insolúveis na fase estacionária e vimos que em termos práticos não tem qualquer interesse porque não houve separação dos componentes da mistura. A situação em que um dos componentes da mistura é completamente solúvel ou completamente adsorvido na fase estacionária já tem interesse pois permite uma separação dos componentes, infelizmente com a "perda" de um destes. Em termos práticos este componente não está completamente perdido. Podíamos por exemplo, depois de remover o componente fracamente adsorvido na coluna, usar outro solvente para remover o componente fortemente adsorvido usando um solvente diferente.

Voltando ao nosso exemplo, a **Figura 3.26** mostra a distribuição dos componentes A e B depois de 5 adições de fase móvel. Como podemos ver, a substância A está a descer a coluna antes da substância B, e como é menos solúvel é também menos dispersa na coluna. Teoricamente existirá sempre uma pequena fracção de B na primeira caixa mas depois de se juntar um número razoável de volumes de fase móvel torna-se negligível.

As caixas do nosso modelo de cromatografia líquido-líquido podem ser consideradas representativas da "altura de um prato teórico" (height equivalent to a theoretical plate ou HETP), que é um conceito que se originou na teoria da destilação para descrever a capacidade de uma coluna de destilação para separar substâncias com pontos de ebulição diferentes. A eficiência de uma coluna cromatográfica na separação de componentes de uma mistura pode também ser definida em termos de pratos teóricos. Em termos práticos o prato teórico pode ser considerado como representando um passo simples do equilíbrio.

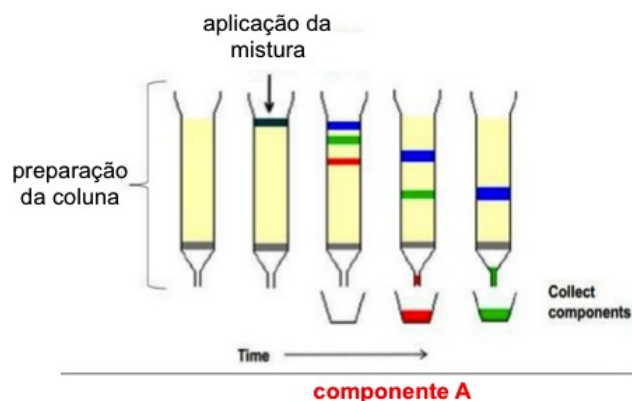


Figura 3.27 efeito do volume adicionado nos components

Normalmente, uma coluna cromatográfica tem centenas ou milhares de pratos teóricos. Quanto maior o número de pratos teóricos melhor é a capacidade de separação da coluna.

Na **Figura 3.27** ilustra-se o efeito do volume da fase móvel adicionado na separação dos componentes da mistura. Com um aumento do volume de solvente obtem-se uma melhor separação e dispersão dos componentes. Deve-se reparar entretanto que como a quantidade de cada componente na coluna é constante, a área debaixo de cada pico, que está relacionada com a quantidade da substância presente, mantem-se constante.

Como já foi afirmado, existem vários tipos diferentes de cromatografia, mas todos têm certos aspectos em comum. Geralmente existe um estado de equilíbrio entre os componentes da mistura e as fases presentes. Se o coeficiente de distribuição for suficientemente diferente, os componentes serão separados pelo efeito de distribuição.

3.13 Classificação de técnicas cromatográficas

Os processos cromatográficos podem ser classificados de acordo com o tipo de processo de equilíbrio envolvido que é efectivamente governado pela fase estacionária. As várias possibilidades são: a) adsorção, b) solubilidade, c) permuta iónica e d) penetração do poro.

a) Cromatografia de adsorção - Neste caso a fase estacionária é um sólido na superfície da qual se adsorvem os componentes da amostra. A fase móvel podia ser um líquido (cromatografia líquido - sólido) ou um gás (cromatografia gás - sólido); Os componentes da amostra distribuem-se entre as fases

através de processos de adsorção e desadsorção. A cromatografia em camada fina é um caso especial desta classe de cromatografia em que a fase estacionária é um sólido apoiado num suporte inerte.

b) Cromatografia de partição - Nesta cromatografia a fase estacionária é um líquido apoiado num sólido inerte. Mais uma vez, a fase móvel pode ser um líquido (cromatografia de partição líquido - líquido) ou um gás (cromatografia gás - líquido). A cromatografia em papel é uma espécie de cromatografia de partição em que a fase estacionária é o solvente adsorvido numa folha de papel.

c) Cromatografia de permuta iónica - Na cromatografia de permuta iónica utiliza-se uma resina iónica como fase estacionária. O mecanismo de separação baseia-se no equilíbrio iónico.

d) Cromatografia de exclusão - Em cromatografia de exclusão moléculas solvatadas são separadas de acordo com as suas dimensões e a sua capacidade de penetrar numa estrutura molecular parecida com uma peneira, (a fase estacionária).

Em qualquer destes tipos de cromatografia existem equilíbrios entre as várias espécies presentes que determinam se os componentes presentes na mistura avançam com a fase móvel ou são retidas na fase estacionária.

Nas secções seguintes considerar-se-ão algumas formas específicas de cromatografia. A maneira mais simples de organizar esta secção dos apontamentos é na base da estrutura do equipamento usado. Assim temos uma divisão de cromatografia em duas classes, cromatografia em plano e cromatografia em coluna.

3.14 Cromatografia em plano

Cromatografia em papel - A cromatografia em papel é provavelmente a forma mais simples de cromatografia. Geralmente é aplicada em experiências qualitativas mas em certas circunstâncias pode ser usada para quantificar os componentes numa mistura. Aplica-se uma gota da amostra numa tira de papel com uma micro-pipeta ou tubo capilar. Desenvolve-se a cromatograma por imersão parcial da folha de papel num tanque de solvente, como mostra a **Figura 3.28**.

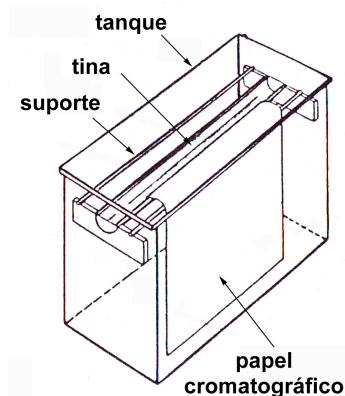


Figura 3.28 - montagem experimental para cromatografia em papel

O solvente sobe na folha de papel através da acção de capilaridade e como os componentes da amostra têm afinidades diferentes para as fases presentes eles avançam com diferentes velocidades. Depois do desenvolvimento, as posições dos componentes são detectadas usando várias técnicas (pulverização com um produto químico que reaja com o componente para se tornar visível, inspecção em luz da zona UV, etc.). A posição de cada componente é caracterizada em termos da distância percorrida pelo solvente usando a seguinte definição de R_f ,

$$R_f = \frac{\text{distância percorrida pelo componente}}{\text{distância percorrida pelo solvente}} \quad \dots \text{factor de retenção}$$

As distâncias são medidas do centro do ponto original de aplicação da amostra. O valor de R_f é característico do papel e solvente usado na experiência.

Uma montagem típica para cromatografia em papel está ilustrada na **Figura 3.29**.

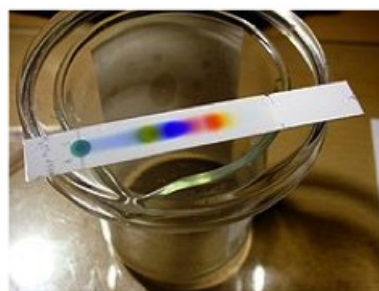
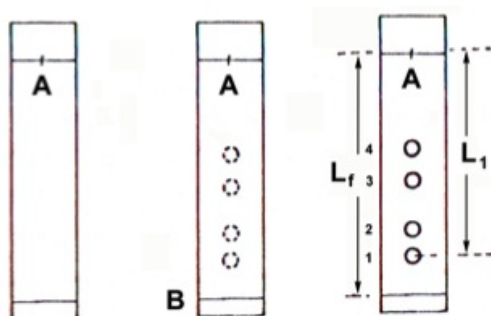


Figura 3.29 - processo experimental para cromatografia de papel

Traça-se uma linha a lapis no papel 1 a 2 centímetros da extremidade inferior como mostra o diagrama de **Figura 3.29**. Aplicam-se umas gotas da amostra na linha e monta-se o papel no suporte para cromatografia ascendente ou descendente. Transfere-se o suporte para o tanque de desenvolvimento. Normalmente o tanque ou reservatório de cromatografia é fechado de modo a manter a composição da atmosfera do tanque constante durante a experiência e reduzir a evaporação do solvente. O desenvolvimento do cromatograma pode demorar até uma hora. Obviamente em condições normais usa-se uma folha relativamente larga de papel para permitir a aplicação de várias gotas de misturas diferentes. Quando a frente de solvente, normalmente visível, chega perto da extremidade inferior do papel remove-se o papel do tanque, marca-se a posição da frente e seca-se o papel com um secador.

Se os solutos fluorescem, (compostos aromáticos), podem ser detectados observando a cromatograma debaixo de uma fonte de luz ultravioleta. Usa-se um lapis para traçar uma linha a volta da mancha para marcar a sua posição. Existem vários reagentes que podem ser aplicados na forma de um aerossol e que reagem com os componentes da mistura, de modo a produzir uma mancha colorida que indica a posição da amostra. Em muitos casos o contacto com vapor de iodo é suficiente para localizar os componentes da amostra.

A cromatografia em papel é muito útil para a separação de pequenas quantidades de substâncias e a técnica tem sido muito usada no campo da bioquímica em que é frequentemente necessário separar misturas complexas de substâncias. Em certos casos pode ser vantajoso o uso de papel modificado pela aplicação de resinas de permuta iónica, sílica gel, alumina e outras substâncias, mas a base do uso do papel é a mesma.

3.15 Cromatografia em camada fina

Cromatografia em camada fina é, em certos aspectos, parecida com cromatografia em papel. A diferença principal é que a fase estacionária consiste numa camada fina de um adsorvente aplicado na superfície de uma placa de vidro (placas de alumínio ou plástico também são disponíveis). Em princípio qualquer fase estacionária pode ser usada desde que adira bem à

placa de suporte. A fase estacionária consiste de um material finamente dividido (o tamanho das partículas é normalmente de 5 a 50 μm), que pode ser um material adsorvente, uma resina de permuta iônica, uma peneira molecular ou qualquer outro material capaz de servir como suporte de uma película líquida. Normalmente prepara-se uma suspensão do material em água com um produto que facilita a adesão à placa e aplica-se a mistura na superfície da placa de suporte de maneira a produzir uma camada com uma espessura final de aproximadamente 0.1 - 0.3 mm. Evapora-se o solvente, (geralmente água), e activa-se a superfície colocando a placa numa estufa durante cerca de 3 - 12 horas. Geralmente é mais fácil comprar as placas pré-preparadas de um fabricante.

As fases estacionárias mais comuns são sílica gel, alumina e celulose. A fase estacionária mais usada para moléculas fracamente polares é a alumina enquanto a sílica gel é mais usada no caso de misturas polares. Certos materiais não são aquecidos para activá-los. Nestes casos a água residual na superfície forma a fase estacionária.

3.16 Fases móveis

Em cromatografia em camada fina o poder de eluição de um solvente depende da sua polaridade. É normal usar misturas de 2 ou 3 solventes para servir como fase móvel. Uma desvantagem importante associada ao uso de misturas de solventes relaciona-se com a tendência que as misturas têm para se separar durante o seu movimento na fase estacionária. Uma consequência desta separação pode ser valores de R_f diferentes dependendo na posição dos componentes da mistura na placa. Os solventes usados para desenvolvimento do cromatograma têm de ser de elevada pureza. A presença de quantidades pequenas de impurezas pode dar origem a cromatogramas irreprodutíveis.

Desenvolvimento da placa - A técnica de desenvolvimento na cromatografia em camada fina é a mesma que usada na cromatografia em papel. Na maioria dos casos o desenvolvimento é mais rápido e é mais reprodutível. Existe uma menor tendência a produzir manchas difusas e a separação dos componentes é melhor.

Deteção dos components - As mesmas técnicas usadas em cromatografia em papel podem ser aplicadas em cromatografia em camada fina. Estão disponíveis no mercado placas que são tratadas previamente com reagentes fluorescentes. Quando observadas debaixo uma fonte de luz ultra-violeta aparecem manchas escuras na posição dos componentes da mistura (**Figura 4.6**). A presença da mancha escura deve-se à extinção da fluorescência provocada pela presença do componente da mistura aplicada.

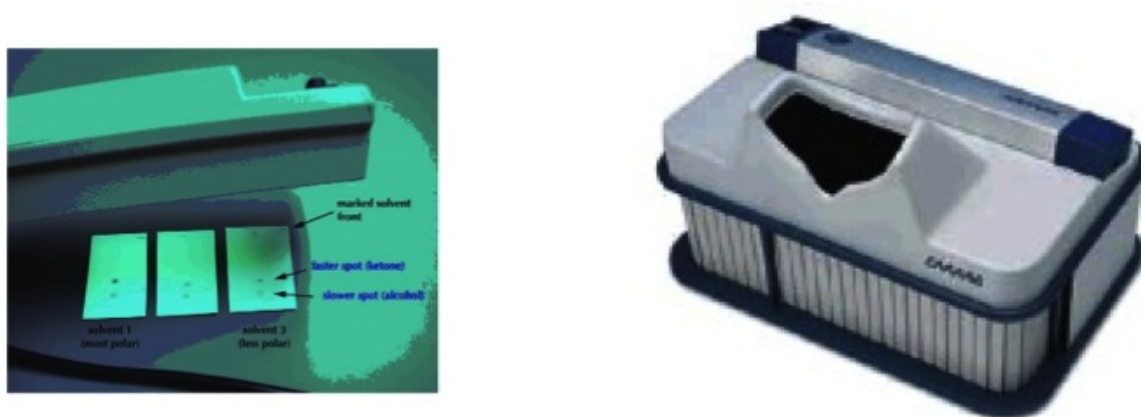


Figura 3.30 - observação de placas com radiação UV

3.17 Cromatografia em camada fina quantitativa

Os componentes duma mistura, separados por cromatografia em camada fina podem ser analisados quantitativamente, raspando da superfície da placa a mancha e dissolvendo a substância num solvente apropriado. A solução obtida pode ser posteriormente analisada usando qualquer técnica espectroscópica.

Uma outra possibilidade envolve o cálculo da área da mancha produzida. Existe uma relação entre a área da mancha e o logaritmo da quantidade de material presente na mancha.

Naturalmente no caso de existir um elemento radioactivo na amostra a quantidade de um componente da mistura pode ser estimada através de medidas da actividade associada com a sua mancha.

3.18 Electroforese

Técnicas electroforéticas podem ser aplicadas para separar as substâncias

presentes numa mistura na base da sua relação carga/massa. As várias técnicas electroforéticas são aplicadas na separação de proteínas, ácidos nucleicos e polissacarídeos.

A técnica que vamos tratar nesta secção da disciplina é a mais simples, a electroforese de cortina e a sua relação com cromatografia em papel e em camada fina é óbvia. A técnica é usada numa maneira contínua para separar os componentes de uma mistura ou na preparação de quantidades relativamente grandes de substâncias. A montagem usada é ilustrada na **Figura 3.31**.

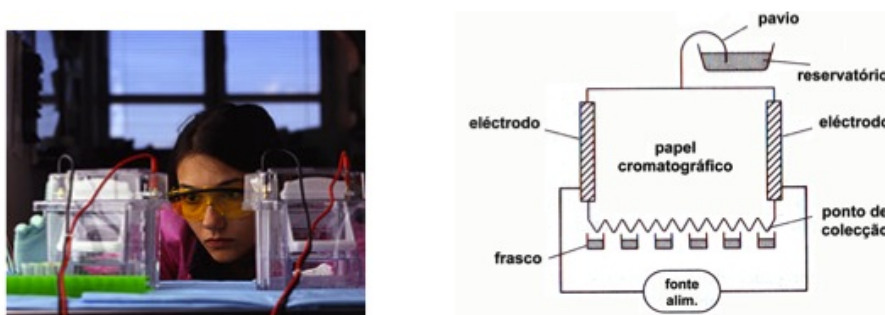


Figura 3.31 montagem usada para electroforese

Aplica-se a mistura de substâncias através de um fio de papel de filtro mergulhado na amostra. A extremidade superior do papel está mergulhada numa tina de electrólito que torna o papel do cromatograma condutor. Os componentes da amostra descem pelo papel com velocidades diferentes arrastados pelo solvente que também desce devido à acção da gravidade. Aplica-se simultaneamente um campo eléctrico à superfície de papel que provoca uma separação dos iões que depende da sua carga. Partículas sem carga continuarão a descer o papel verticalmente. O ponto em que qualquer componente sai do papel depende de uma combinação de factores; a velocidade de eluição do solvente, a intensidade do campo eléctrico aplicado e o comprimento da folha de papel cromatográfico utilizado na montagem.

3.19 Cromatografia em coluna

Existem vários métodos cromatográficos que usam uma coluna de material como fase estacionária. A forma mais simples de cromatografia em coluna é a de fase líquida. Geralmente prepara-se uma coluna para cromatografia

enchendo uma coluna de dimensões apropriadas com um suporte inerte, (partículas pequenas de um sólido), usando uma suspensão do sólido escolhido num solvente. Transfere-se esta mistura para o interior da coluna usando um agitador mecânico para obter um empacotamento eficiente. É necessário evitar a produção de espaços vazios na coluna pois isso resulta numa redução da eficiência no seu comportamento. Uma placa porosa ou tampa de lã de vidro é colocada na extremidade inferior da coluna para apoiar o material da fase estacionária. Uma coluna típica para cromatografia de coluna líquido-líquido é ilustrada na **Figura 3.32**. As dimensões da coluna dependem da aplicação em vista o seu comprimento pode variar entre centímetros e metros. Em geral as colunas para fins preparativos são de grandes dimensões e as para análises são mais pequenas.

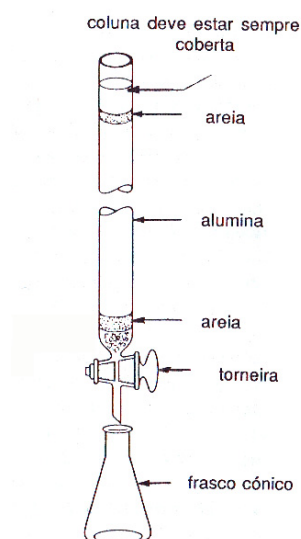


Figura 3.32 coluna de cromatografia liquid-líquido

Coloca-se a mistura a analisar na extremidade superior da coluna na forma de uma solução concentrada num solvente apropriado. Em muitos casos o solvente escolhido será o mesmo que se usa como a fase móvel mas às vezes é mais conveniente usar dois ou até mais solventes diferentes no processo de separação da mistura a analisar. Obviamente é necessário escolher a fase móvel com muito cuidado. Um solvente em que os componentes são muito solúveis provocará uma velocidade de eluição relativamente rápida e a separação pode ser afectada numa maneira prejudicial. Por outro lado um solvente que não é capaz de arrastar os

componentes da mistura será pouco eficiente em termos de custo de análise e a sua separação.

Abre-se a torneira na extremidade inferior da coluna e juntam-se volumes de solvente à coluna de modo a se introduzir na coluna a mistura a analisar à coluna e adiciona-se o solvente com a mesma velocidade com que saí da coluna. Recolha-se o solvente que sai da coluna em vários frascos de modo a obter no fim da experiência um número relativamente grande de porções pequenas de componentes da mistura aplicada. Uma análise posterior do conteúdo dos frascos permitirá a combinação das soluções em vários frascos de modo a obter amostras puras de cada componente da mistura. Existem aparelhos capazes de fraccionar o material proveniente de uma coluna através de uma mudança automática de frascos (**Figura 3.33**).



Figura 3.34 equipamento de fraccionamento automatic

3.20 Cromatografia de exclusão por dimensão

Cromatografia de exclusão, (também denominada cromatografia de filtração ou permeação através de um gel), é um tipo de cromatografia em que a fase estacionária é uma peneira molecular. Moléculas maiores que o tamanho das "aberturas" na peneira não podem entrar na estrutura e passam mais rapidamente através da coluna (**Figura 3.34**).

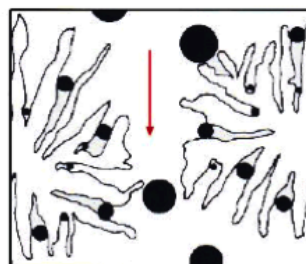


Figura 3.34 representação esquemática de uma fase estacionária

O limite de exclusão de uma fase estacionária é dado pelo tamanho máximo da molécula que é capaz de passar sem ser retida pela peneira. Um exemplo de um material comumente usada para separar proteínas é a Sephadex. É a densidade de interligação entre as cadeias do polímero que forma a base deste material que controla o limite de exclusão. A tabela seguinte mostra as várias formulações de Sephadex e a fraccionamento permitido.

Designação	massa moleculares	Designação	massa moleculares
G-10	até 700	G-25	1000 - 5000
G-15	até 1500	G-50	1500 - 30,000

Naturalmente Sephadex não é o único material que permite a separação ou fraccionamento de misturas complexas de moléculas de pesos diferentes e muitos outros são disponíveis no mercado.

3.21 Cromatografia de permuta iónica

Enquanto a maioria das técnicas cromatográficas são aplicadas para a purificação de substâncias orgânicas, a técnica de cromatografia de troca iónica é mais útil na separação ou análise de misturas de substâncias iónicas. A técnica baseia-se no estabelecimento de equilíbrios iónicos e também tem sido utilizada no campo de separação de ácidos amínicos.

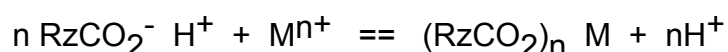
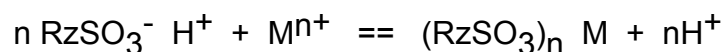
A fase estacionária normalmente usada consiste de um polímero, polistireno, com interligações de divinilo de benzeno. O polímero tem o aspecto de areia e contem grupos fenílicos ligados à cadeia. Estes grupos podem ser tratadas de maneira a aceitar um grupo iónico. Existem quatro tipos de polímeros, designados “resinas de troca iónica” que são incluídos na tabela seguinte.

Resinas de troca catiónica - Estas resinas contêm grupos funcionais acídicos ligados ao anel da resina. A versão da resina que é fortemente acídica utiliza grupos do tipo $\text{-SO}_3\text{H}$, que são ácidos tão

fortes como o ácido sulfúrico.

<u>tipo de troca</u>	<u>grupo funcional</u>	<u>nome comercial</u>
<u>resinas catiónicas</u>		
ácido forte	ácido sulfónico	Dowex 50, Amberlite IR120, Permutit Q.
ácido fraco	ácido carboxílico	Amberlite IR50, Permutit H-70
<u>resinas aniónicas</u>		
base forte	ião quaternário de amónio	Dowex 1, Amberlite IRA 400, Permutit S-1.
base fraco	grupo amínico	Dowex 1, Amberlite IR 45, Permutit W.

As resinas fracamente acídicas incorporam grupos do tipo $\text{-CO}_2\text{H}$ que são parcialmente ionizados. Os protões associados com estes grupos podem trocar com outros iões em solução.



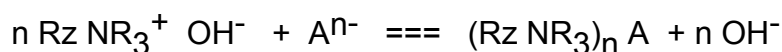
em que Rz representa a resina. O equilíbrio pode ser deslocado para o lado esquerdo ou direito por um aumento de $[\text{H}^+]$ ou $[\text{M}^{n+}]$, ou uma redução da concentração de um destes iões em relação à concentração da resina presente.

Geralmente as resinas do tipo catiónico são fornecidas na forma protónica mas podem ser facilmente convertidas por tratamento com qualquer sal de sódio. Os iões sódio nos grupos funcionais da resina depois participam numa troca com outros iões nas soluções que passam através das resinas. A capacidade de troca de uma resina define-se como o número total de equivalentes de hidrogénio que podem ser substituídas por unidade de peso

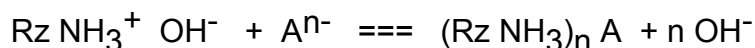
da resina.

Resinas de troca iónica que são fracamente ácidas são comumente usadas na gama de pH 5 a 14 enquanto as formas de resina que são fortemente ácidas podem ser usadas na zona 1 a 14. A vantagem das resinas fracas é que elas podem ser usadas para a separação de substâncias fortemente ácidas ou multi-funcionais, como por exemplo proteínas que em muitos casos não podem ser desadsorvidas da superfície de resinas fortes.

Resinas aniónicas - Grupos básicos na resina em que o ião OH^- pode ser trocado com outros aniões formam a base das resinas de troca aniónica. Como já vimos existem resinas fortemente básicas e resinas fracamente básicas. A reacção de troca pode ser representada pela equação,



e



em que R representa um grupo orgânico, normalmente metílico.

Usam-se as resinas fortemente básicas na gama de pH 0 até 12 e as resinas fracas entre 0 e 9. As resinas fracas não conseguem reter ácidos fracas mas podem ser utilizadas para reter ácidos fortes.

Interligação nas resinas - Ao aumentar o grau de interligação aumenta-se também o grau de selectividade das resinas. Geralmente as resinas com níveis mais altos de interligação são menos porosas e usadas para iões de baixa peso molecular. Inversamente as resinas com baixa densidade são as usadas para a separação de espécie com elevadas peso moleculares. O grau máxima de interligação é cerca de 10%.

Efeito do pH da solução - A forma iónica de muitas espécies varia com o valor do pH do seu ambiente. A adsorção de iões na fase estacionária usada depende do pH do eluente e ácidos fracos, por exemplo não se dissociam em soluções de elevada acidez. O controle do pH do eluente é especialmente

importante no caso do uso de cromatografia de troca iônica para a separação de ácidos amínicos. É possível separar até 50 ácidos amínicos diferentes usando uma resina e eluente apropriados.

Efeito de agentes de complexação - Muitos íons metálicos podem ser separados na base de complexação usando colunas de resinas aniônicas. Misturas de vários íons metálicos podem ser separadas pela adição de um agente ácido de complexação. Considere por exemplo o caso de uma mistura de vários íons metálicos que se pretende separar usando a técnica de cromatografia em coluna. Na primeira fase adiciona-se ácido clorídrico concentrado à solução de íons de maneira a formar complexos aniônicos com cloro. Depois do tratamento com ácido transfere-se a solução de íons a uma coluna de troca iônica. Como a adsorção dos vários complexos aniônicos na resina da coluna depende do metal do complexo, a distribuição do complexo entre a resina e a solução de eluição, (tipicamente uma solução de HCl), seria possível separar os íons da mistura passando soluções de HCl de concentrações diferentes através da coluna. De maneira que se passa de soluções concentradas para soluções mais diluídas os vários íons sairão da coluna em porções diferentes de eluente.

As aplicações de resinas de troca iônica não são limitadas a cromatografia. Já foram aplicadas na purificação de água para uso no laboratório e na concentração de soluções iônicas. Ao passar água destilada através de uma coluna de leite misto, (comercialmente preparada), que contem resinas fortemente acídicas e básicas os íons presentes na água (normalmente Ca^{2+} , K^{+} , Na^{+} ... e aniões Cl^{-} , NO_3^{-} e SO_3^{2-}) são adsorvidos pela resina da coluna libertando os íons H^{+} e OH^{-} para manter o estado de neutralidade da solução. Desta maneira é possível obter água de elevada pureza. Em muitos casos os íons, que estão presentes em concentrações muito baixas em solução, podem ser adsorvidos nas resinas de uma coluna e depois desadsorvidos pela passagem de um pequeno volume de uma solução de pH diferente através da coluna. É possível recuperar certos elementos da água do mar usando esta técnica.

3.22 Cromatografia de gás-líquido

Em princípio existem dois tipos de cromatografia de gás, cromatografia de gás-líquido (GLC), (cromatografia de partição), e de gás-sólido (GSC), (cromatografia de adsorção). Em certos campos de química orgânica usa-se muito a segunda destas técnicas para analisar misturas complexas de substâncias.

Em cromatografia de gás converte-se a amostra para o estado líquido, (normalmente inicialmente a amostra está no estado líquido ou sólido), e o eluente neste caso é um gás, (designado o gás de arraste). A fase estacionária é um líquido não-volátil num suporte inerte. Existem muitas possibilidades em termos de fases líquidas e é por modificação desta fase que se optimiza as condições para obter uma boa separação dos componentes de uma mistura.

Inclua-se um diagrama esquemático de uma montagem típica de cromatografia gás-líquido na **Figura 3.35**.

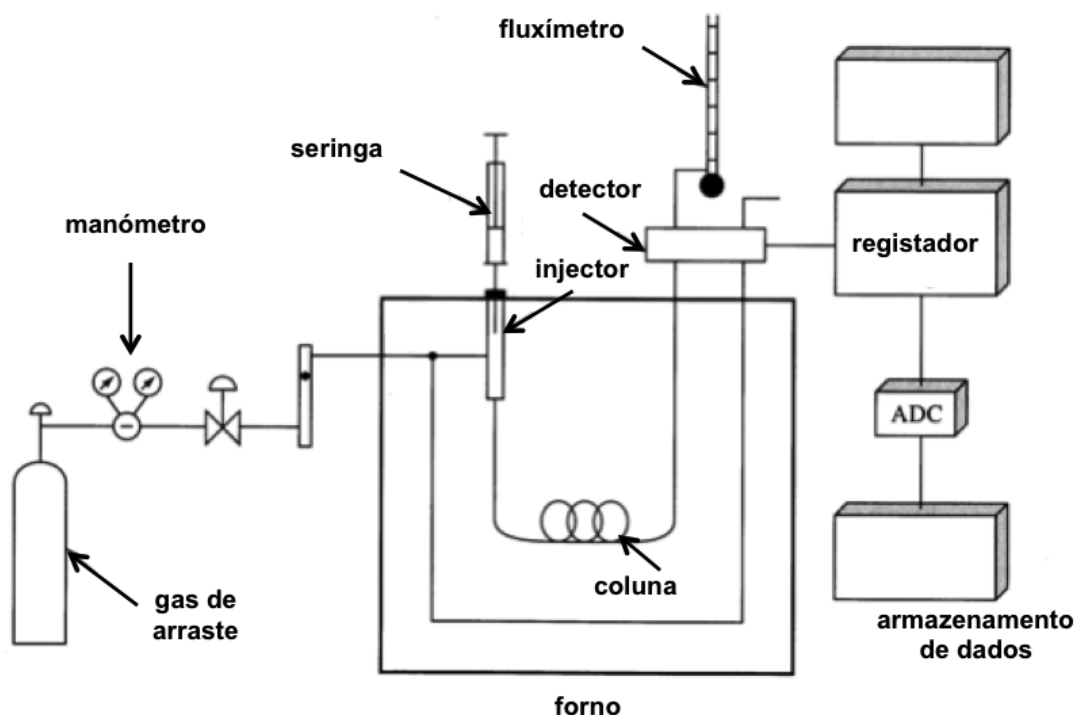
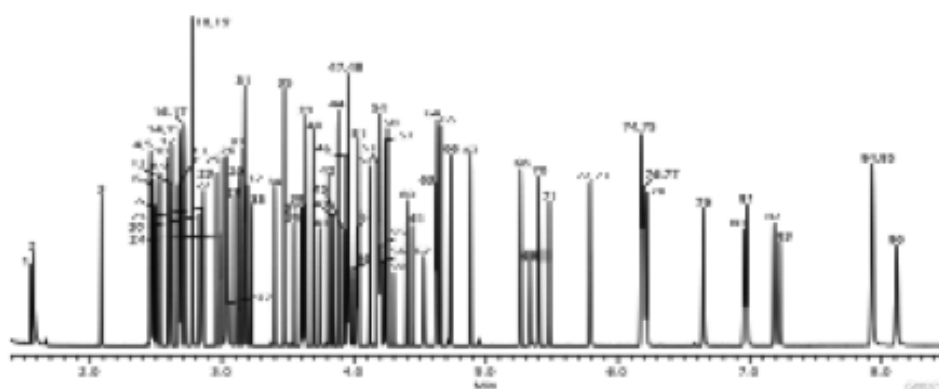


Figura 3.35 - montagem típica de equipamento para cromatografia gás-líquido

Aplica-se a amostra a analisar na coluna com uma seringa através de um septo de borracha. A porta da injeção, a coluna e o detector são todos mantidos a uma temperatura em que a amostra está na fase gasosa. Deve-

se arranjar as condições da experiência tal que a porta da injeção e o detector estejam um pouco mais quente do que a coluna para promover uma vaporização rápida e evitar que os componentes menos voláteis da amostra se condensam no detector. Amostras líquidas de volume entre 0.1 e 10 μ l são injectadas mas quando a amostra existe na fase gasosa é mais conveniente usar volumes de entre 1 e 10 ml.

A separação dos componentes na mistura ocorre como resultado dos processos de distribuição. O gás de arraste pode ser argon, hélio, azoto ou dióxido de carbono. O uso de um gás de baixa densidade permite uma análise rápida mas usando um gás de elevada densidade consegue-se uma separação mais eficiente. Em muitos casos é a escolha de detector que determina o gás de arraste a usar na análise. Detecta-se a amostra a sair da coluna usando um ou mais sistemas de detecção. Geralmente o detector tem um circuito de referência e outro de detecção. O gás passa através do circuito de referência antes de entrar na coluna. Transmite-se o sinal do detector a um registador que mostra os picos do cromatograma em função do tempo passado desde injeção. A **Figura 3.36** mostra a forma de um cromatograma típico. Através de uma comparação entre os tempos de retenção dos picos da amostra e de uma substância conhecida é possível identificar alguns componentes. A área de cada pico é proporcional à quantidade de material que provocou o sinal.



vantagem importante da técnica de GLC é que a quantidade de amostra necessária é muito pequena. Com misturas complexas é ainda possível recolher os vários componentes da amostra e passá-los a outros equipamentos que podem fornecer mais informação em termos da sua identidade, (IR, espectroscopia de massa..etc.,).

3.23 Colunas de cromatografia a usar em GLC

As colunas de cromatografia podem ser fabricadas em várias formas com dimensões diferentes para caber dentro de um forno de aquecimento. As colunas geralmente têm um comprimento de 1 a 10 metros e um diâmetro de entre 0.2 e 1 cm. O material de construção de colunas pode ser aço inoxidável ou vidro. Durante os últimos anos a tecnologia de construção de colunas para GLC tem avançado rapidamente e hoje em dia existe um grande número de colunas que podem ser aplicadas à análise de misturas. As classes de coluna são, colunas capilares (do tipo SCOT, PLOT ou WCOT, Surface Coated Open Tubular, Porous Layer coated Open Tubular e Wall Coated Open Tubular, respectivamente) e colunas com suporte. No caso das colunas com suporte aplica-se a fase estacionária na superfície do suporte inerte colocado na coluna enquanto as colunas do tipo SCOT (e PLOT), são formadas com uma camada fina de um material inerte de suporte na parede interior da coluna. No caso de colunas do tipo WCOT aplica-se a fase estacionária directamente na parede da coluna.

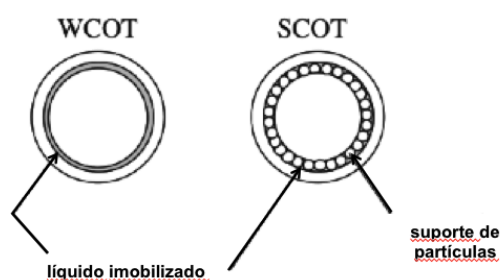


Figura 3.37 - colunas do tipo WCOT e SCOT

3.24 Detectores de GLC

Desde o início de desenvolvimento da técnica de GLC foram estudadas mais que 40 tipos diferentes de detectores. Felizmente existem só dois que são suficientemente comuns a incluir nesta secção dos apontamentos.

a) **Detector de condutividade térmica** - Neste caso o gás de arraste passa através de uma célula que contém um fio resistivo (Figura 3.38). Como a resistividade do fio depende da sua temperatura, a variação da resistividade do fio com tempo depois da injeção da amostra na coluna pode ser usada para detectar a presença de componentes no gás de arraste. Na prática usam-se duas resistências no detector de condutividade térmica (TCD). O gás proveniente da coluna (que naturalmente contém os componentes da amostra injectada) passa por cima de uma das resistências e o gás de referência passa por cima da outra resistência. Qualquer diferença entre as resistências, provocada pela presença da amostra, é registada pelos circuitos electrónicos do detector. A variação da resistência é proporcional à quantidade de material presente em cada pico do cromatograma.

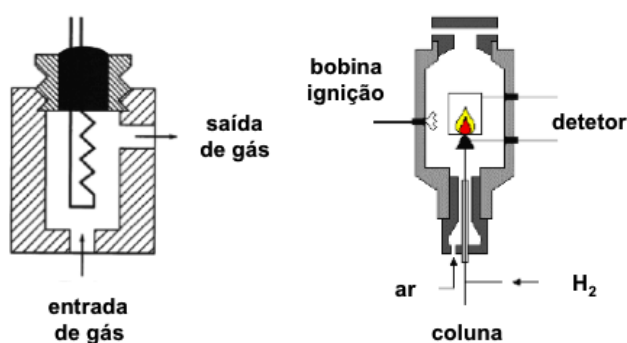


Figura 3.38 - detectores do tipo condutividade térmica e ionização em chama

Vários gases podem ser usados como fase móvel nesta técnica mas em geral os gases de hidrogénio e hélio dão melhores resultados porque têm condutividades térmicas mais elevadas do que os outros gases. As vantagens principais dos detectores do tipo TCD são a sua simplicidade e a uniformidade de resposta para uma grande gama de substâncias. A sua desvantagem mais importante é que não são muito sensíveis.

b) **Detector de ionização na chama** - A grande maioria dos compostos orgânicos formam iões numa chama. A ionização de compostos é a base de um outro detector, designada o detector de ionização na chama, (FID), que é extremamente sensível para muitas substâncias. Os iões formados durante a passagem do composto através de uma chama, normalmente de hidrogénio e ar, são atraídos pelos dois eléctrodos presentes no detector (**Figura 3.38**).

A resposta registada pelo detector depende da quantidade de amostra que sai da coluna e a sua sensibilidade é muito elevada. Neste caso a escolha de gás de arraste não é muito importante e os gases de hélio, azoto, e argon são os mais usados. Se for possível usar o oxigénio como gás de oxidação na chama as temperaturas na chama são suficientemente elevadas para causar ionização de compostos inorgânicos e é possível analisar soluções que contem compostos inorgânicos.

Como foi indicado no início desta secção, existem um número bastante grande de detectores que são aplicados neste tipo de cromatografia. Entretanto dado a sua menor importância em termos de aplicação em equipamento para uso geral, e as restrições em termos de tempo, não serão incluídos nestes apontamentos.

c) Cromatografia de gás - espectroscopia de massa (GC-MS) - Desde os anos cinquenta do século XX vários fabricantes de equipamento têm estado a desenvolver sistemas de detecção para cromatógrafos que utilizam espectrómetros de massa em vez dos detectores convencionais. A vantagem que esta opção oferece é que o resultado de detecção de um dado pico de m/z é considerado um teste específico para a existência de um certo composto em vez de um resultado que mostra simplesmente que um composto de uma classe de substâncias químicas está presente.

O equipamento GC-MS tem dois componentes. O cromatógrafo separa as substâncias presentes na mistura injectada e o espectrómetro captura, ioniza, acelera e detecta os fragmentos de moléculas. Uma das técnicas de preparação e apresentação de amostras para GC-MS é designada por "purge and trap" ou "purga e armadilha". Neste processo a mistura de substâncias a analisar é apresentada numa solução. Um fluxo de azoto é borbulhado pela solução e o gás, juntamente com as moléculas libertadas pela purga, são levados para uma câmara de condensação num material adsorvente. Na fase seguinte, o material é aquecido e a mistura a analisar é introduzida na coluna GC do instrumento. As interacções entre as espécies da amostra e as fases móveis e estacionárias resultam numa separação dos componentes da mistura e, se as condições escolhidas forem adequadas, os componentes sairão da coluna separadamente.

Na fase seguinte, as moléculas entram no espectrómetro onde são bombardeadas com electrões emitidos por um filamento. O resultado das colisões entre electrões e moléculas é a fragmentação das moléculas e a produção de espécies carregadas, com certos valores de rácio mass/carga (m/z), característicos das moléculas originais. Estes fragmentos são transferidos para a secção do equipamento que separa as espécies carregadas de acordo com a razão m/z e apresenta o resultado na forma de um gráfico de intensidade relativa dos picos em função de m/z . O equipamento pode funcionar no modo "full scan", em que o espectro de valores de m/z é apresentado, ou no modo "selected ion monitoring (SIM)", em que se regista só a intensidade de um dado fragmento com um certo valor m/z .

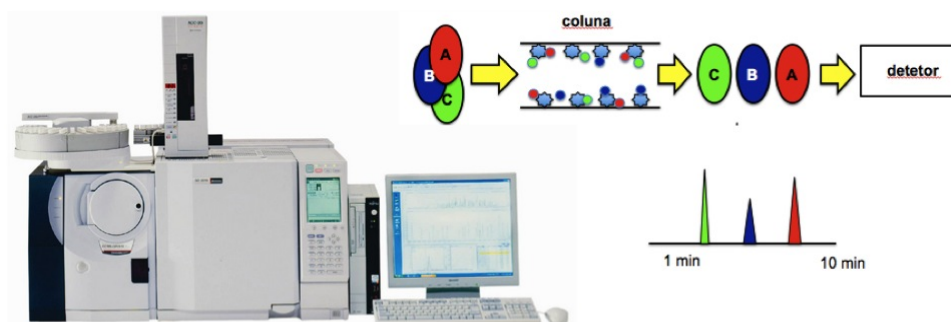
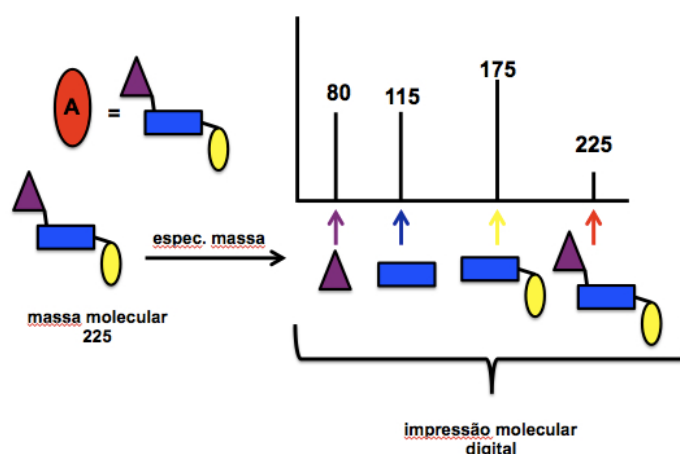


Figura 3.39 equipamento utilizado e espectro de massa de limoneno

O processo aplicado é ilustrado para a análise de limoneno com o espectro de massa indicado na figura seguinte.



A aplicação da técnica GC-MS é cada vez maior e está a assumir particular relevância em análises forenses onde a procura de espectros de comparação

em bibliotecas electrónicas pode facilitar a identificação de substâncias encontradas em quantidades muito pequenas.

3.25 Eficiência de separação em cromatografia de coluna

A eficiência de separação de uma coluna cromatográfica pode ser indicada em termos do número de pratos teóricos da coluna. Para obter uma separação eficiente de componentes de uma mistura é necessário usar uma coluna com um número elevado de pratos teóricos. Defina-se a altura equivalente a um prato teórico, (HETP), como sendo o comprimento da coluna dividido pelo número de pratos teóricos da coluna. Numa coluna eficiente a HETP é bastante pequena. Este conceito surge da teoria da destilação, mas os parâmetros são mais facilmente determinados em cromatografia. O número de pratos teóricos pode ser determinado usando a relação,

$$N = 16 \left(\frac{t_r}{W} \right)^2$$

em que N é o número de pratos teóricos da coluna, (referindo a uma substância particular), W é a largura do pico (medida à meia-altura “width at half-height”) e t_r é o tempo de retenção (veja **Figura 3.40**).

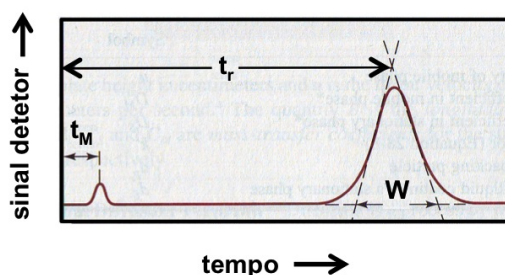


Figura 3.40 - tempo de retenção t_r e largura de base, W

Depois de obter um valor para a HETP é fácil calcular o número de pratos teóricos a partir do comprimento da coluna. Infelizmente a HETP depende de vários factores empíricos, mas uma consideração destes factores está fora do âmbito desta disciplina.

3.26 Aspectos práticos de GLC

O factor mais importante em GLC é sem dúvida a escolha da coluna

adequada para conseguir uma boa separação dos componentes da mistura a analisar. Existem hoje em dia milhares de colunas diferentes.

Em termos gerais o suporte inerte usado na coluna deve ter uma área superficial elevada, ser termicamente estável e ter uma distribuição de tamanho de grão relativamente baixa. Felizmente existem vários sólidos que satisfazem estas condições.

Forma-se a camada de fase líquida na superfície do suporte em muitos casos simplesmente por contacto directo com uma solução, (normalmente com uma concentração de 5 - 10% p/p), e subsequentemente por evaporação do excesso de solvente. Uma coluna nova deve ser condicionada por aquecimento num fluxo de gás, (o gás que vai ser usado como gás de arraste), durante umas horas.

Outro aspecto importante na preparação de uma experiência de GLC é a escolha de temperatura da coluna. A temperatura de injeção deve ser relativamente alta para obter uma vaporização rápida, e consequentemente uma redução da dispersão da amostra na coluna. A selecção da temperatura da coluna depende até um certo ponto na temperatura de degradação dos componentes da mistura, a temperatura máxima de operação da fase estacionária e a velocidade de análise requerida. A temperatura deve ser suficientemente elevada para que não se condensa as fracções da amostra que passam através da célula de detecção. Naturalmente em certas circunstâncias é conveniente usar um aumento da temperatura durante a passagem da amostra através da coluna. Nestes casos programa-se o forno da coluna para variar, normalmente numa maneira linear, entre os limites de interesse para obter uma optimização da análise.

O comprimento de uma coluna é outro factor a definir para uma análise cromatográfica. As colunas comerciais variam entre 1m e 5m, mais é possível obter colunas especificamente preparadas para uma análise particular que têm comprimentos muito superiores.

Em geral a concentração de um componente qualquer depende da área debaixo do seu pico no cromatograma. Vários métodos podem ser aplicados na avaliação desta área. Uma técnica simples envolve a pesagem dos picos registados no papel de registador. Neste caso corte-se os picos correspondentes do traço obtido do registador. Como a densidade do papel é

constante o seu peso é proporcional à sua área. Obviamente outra possibilidade seria um estimativo gráfico da área e como o papel de registador normalmente tem uma graduação milimétrica, é fácil estimar a área debaixo da curva do pico. Em equipamento mais sofisticado é comum obter uma integração automática da área de cada componente.

Tal como nas técnicas espectroscópicas é possível preparar uma curva de calibração para estimar a quantidade numa amostra. Neste caso a medida usada pode ser a área ou a altura do pico.

3.27 Cromatografia de alto desempenho

A cromatografia na fase gasosa, devido principalmente a sua velocidade de análise, tem sido muito usado. Infelizmente aproximadamente 85% dos compostos conhecidos não são suficientemente voláteis ou estáveis para ser analisados pela técnica de GLC. Até data relativamente recente têm sido usadas colunas de cromatografia na fase líquida de diâmetro grande (2-10 cm). Em geral o fluxo da fase móvel tem sido bastante lento e portanto os tempos de análise foram grandes. Mais recentemente usaram-se colunas de diâmetro pequeno e fluxos elevados conseguidos através de uma bomba de alta pressão. Designou-se a técnica nova cromatografia de alto desempenho, (HPLC). Os resultados deste tipo de análise são obtidos mais rapidamente e com condições apropriadas é possível obter uma boa separação dos componentes da mistura. A técnica de HPLC pode ser aplicada numa escala analítica ou preparativa.

A velocidade de distribuição dos componentes entre as fases estacionária e móvel depende principalmente da velocidade de difusão da espécie presentes e como a velocidade de difusão em líquidos é mais baixa do que em sólidos é natural que a análise em fase líquida demora mais tempo. Para minimizar o tempo de análise é necessário usar um suporte inerte finamente dividida e com uma elevada homogeneidade e densidade de empacotamento. Hoje em dia existem muitos suportes que satisfazem estes critérios e que têm uma dispersão uniforme da fase líquida na superfície de suporte.

Enquanto em cromatografia de fase gasosa é comum variar o fluxo do gás de arraste para minimizar o valor de HETP, em HPLC não se pode usar esta

variável porque o tempo de análise aumentava para valores inaceitáveis.

3.28 Equipamento para HPLC

Para obter separações mais rápidas e mais eficientes é necessária usar colunas de diâmetros menores e pressões elevadas. Deve-se usar pressões da ordem de 1000 a 3000 psi para obter um fluxo de solvente de cerca de 1 a 2 ml.min⁻¹ em colunas de 2 a 4 mm de diâmetro e 10 a 50 cm de comprimento.

O equipamento para HPLC consiste em várias partes:

1. a secção que fornece a fase móvel,
2. a porta de injeção,
3. a coluna
4. o detector, e
5. um registador. (veja **Figura 3.41**)

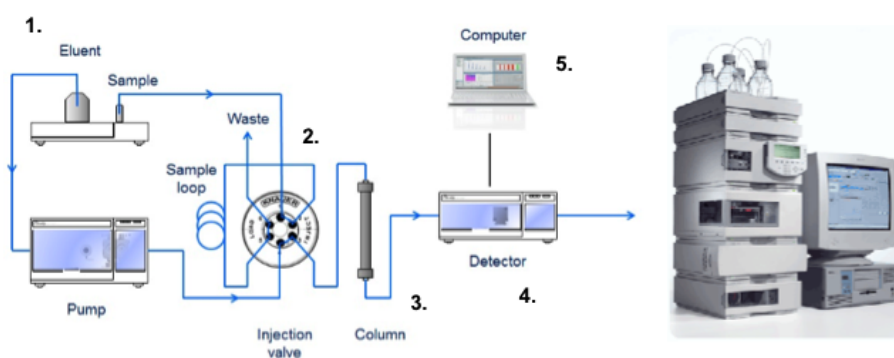


Figura 3.41 - a montagem de HPLC

1. **A fase móvel** - os componentes básicos que fornecem esta fase são indicas na **Figura 3.41**. Os reservatórios podem conter vários solventes que são misturados através de um sistema de válvulas e câmaras de mistura. Os solventes têm que estar livres de gás e puros.

2. **O sistema de injeção** - mostra-se em **Figura 3.41** a montagem de um sistema típico de injeção. Obviamente o desenho tem que ser mais complexo do que o de GLC porque no caso de HPLC a injeção é para um fluxo de líquido a elevada pressão. A válvula normalmente usada permite que a injeção entra num circuito fechado ligado a uma torneira. Ao virar a

torneira através de um ângulo de 30 graus o circuito fechado entra no fluxo do líquido para a coluna. Desta maneira amostras de volumes de microlitros podem ser injectadas num fluxo de líquido com uma pressão até 6000 psi.

3. **As colunas** - geralmente o material usado para conter a fase estacionária é em aço inoxidável. É mais seguro para uso com as pressões elevadas normalmente aplicadas neste tipo de cromatografia. Na maioria dos casos não é necessário controlar a temperatura da coluna.

4. **Os detectores** - como as quantidades de compostos presentes na fase móvel são geralmente bastante pequenas, os detectores usados em HPLC têm que ser muito sensíveis para registar a presença dos componentes da mistura a analisar. Os detectores mais frequentemente aplicados são o detector do índice de refacção e o detector baseado no uso de radiação ultravioleta. O detector de refacção regista a variação do índice de refacção da fase móvel que sai da coluna. Em condições normais é capaz de detectar concentrações até aproximadamente 10^{-5} g.mL⁻¹. Como esta solução contem componentes orgânicos que provocam uma variação do índice de refacção este detector pode ser utilizada como um detector para todas as análises e em muitos instrumentos é designado como detector universal pelo fabricante. É claro que apesar da sua aplicação geral existem circunstâncias em que não é apropriado o uso deste detector, por exemplo no caso do uso de um gradiente de composição do eluente usado ou quando o índice de refacção do componente a detectar é muito perto do valor do eluente.

O detector de radiação na zona ultravioleta do espectro é o outro detector que é largamente utilizado. A sensibilidade deste detector é maior, (10^{-8} g.mL⁻¹), a sua sensibilidade não varia com a temperatura do eluente e pode ser aplicado na detecção de um grande número de compostos. Tem outras vantagens importantes, é relativamente barato e pode ser usado para detectar componentes na mistura a analisar mesmo quando a composição do eluente varia com tempo. Naturalmente o uso deste detector depende do solvente usado como eluente na análise como certos solventes não são transparentes para radiação deste zona do espectro.

A grande maioria das misturas de compostos podem ser separadas pelo uso da técnica de HPLC com um programa adequada de gradiente de eluente e

uma escolha apropriada da fase estacionária. É entretanto necessário em certos casos completar uma pré-separação da mistura obtida da reacção para conseguir uma separação total de substâncias quimicamente semelhantes. Na maioria dos casos é necessário optimizar as condições experimentais para obter bons resultados.

3.29 Conclusão

Entre os vários métodos e técnicas instrumentais de análise química de amostras, as técnicas cromatográficas representam certamente uma sub-classe que está em desenvolvimento rápido e que tem um grande potencial de expansão no futuro. Como vimos neste capítulo, com os operadores de instrumentos modernos de GC-MS e LC-MS, podem-se injectar amostras de misturas complexas e, num intervalo muito reduzido de tempo, obter resultados que permitem uma identificação preliminar dos componentes da amostra. Em muitos casos, os resultados demoram menos do que 15 minutos desde a preparação e injeção até à identificação. É claro que, normalmente, o processo de análise não termina com o estudo preliminar. Utilizando os primeiros resultados, as condições de análise são optimizadas e, na maioria dos casos, os procedimentos são ajustados e o instrumento calibrado de modo a obter resultados quantitativos para cada um dos componentes detectados.

Com o avanço dos conhecimentos sobre os processos envolvidos na separação e detecção de espécies, o apoio técnico fornecido na forma de bibliotecas electrónicas de espectros de massa, a robotização de operações críticas e a melhoria de preparação de padrões de calibração, as técnicas de GC e LC-MS estão a ser aplicadas em domínios novos com grande sucesso. Na verdade, existem poucas outras técnicas instrumentais que podem separar misturas complexas e permitir uma identificação qualitativa e quantitativa tão rápida e precisa com quantidades tão pequenas de amostra.

Capítulo 4 - Análise de água

4.1 Introdução

o objectivo desta secção é descrever a composição da água nas suas diversas formas encontradas no ambiente. Descrevem-se também as técnicas analíticas normalmente aplicadas na determinação dos componentes principais ou na monitorização da qualidade da água.

A água é essencial para a vida. É importante, não apenas para beber e lavar mas também para muitas actividades recreacionais. Todas as aplicações têm requisitos diferentes em termos da composição e pureza da água. A adequabilidade da água utilizada para qualquer uma destas aplicações deve ser confirmada por análises periódicas. Em alguns casos as análises necessárias podem ser efectuadas em localidades definidas no percurso da água mas, noutros casos, precisam de ser realizadas em laboratórios analíticos certificados.

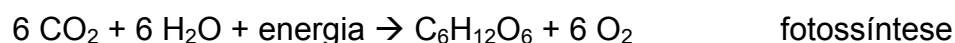
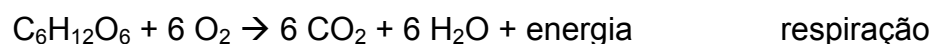
4.2 A composição química da água (chuva, rios e mar)

A água existe em muitas composições naturais. A composição química da água retirada de um rio, de um lago, do mar, de poços de irrigação ou da chuva é bastante diferente. É evidente que a água do mar tem uma quantidade maior de sais dissolvidos e que nenhuma das formas naturais da água é pura. Mesmo a neve, precipitada nos locais mais afastados de fontes de poluição contém sais dissolvidos.

Alguns dos componentes presentes na água são iões de sais comuns dissolvidos (sódio, cálcio, cloretos, sulfatos), alguns iões de sais menos comuns lixiviados de depósitos minerais, matéria sólida orgânica de plantas em decomposição, partículas inorgânicas de sedimentos suspensas, compostos solúveis orgânicos de massa molecular moderada e gases dissolvidos.

Os gases dissolvidos presentes incluem oxigénio e dióxido de carbono, componentes que entram no fluxo de água turbulenta durante a perturbação provocada pelo movimento da água em contacto com a atmosfera. A respiração de animais aquáticos resulta no consumo de oxigénio e na libertação de dióxido de carbono. A fotossíntese de plantas aquáticas

contribui para o consumo de dióxido de carbono e para a produção de compostos orgânicos.



Os níveis de oxigénio na água do rio são reduzidos pela oxidação lenta de matéria orgânica e inorgânica. A presença de quantidades grandes de matéria orgânica oxidável (encontradas, por exemplo, na descarga de esgotos) torna este tipo de poluição um dos mais perigosos.

Os iões comuns presentes na água estão identificados na seguinte tabela.

Tabela 4.1 – iões e concentração de água de rios

concentração mg L ⁻¹		catiões	aniões
0-100		Ca ²⁺ , Na ⁺	Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , HCO ₃ ⁻
0-25		Mg ²⁺ , K ⁺	NO ₃ ⁻
0-1		outros (dependem dos depósitos minerais locais)	PO ₄ ³⁻ , NO ₂ ⁻

A lista de componentes da água dos rios deve incluir compostos químicos produzidos pela decomposição de plantas. Estes englobam compostos químicos orgânicos e inorgânicos. O amoníaco é outro exemplo de uma substância que pode estar presente em concentrações até 2 mg L⁻¹. A concentração de amoníaco raramente ultrapassa esse valor porque o amoníaco é transformado em nitrato. A presença de amoníaco é perigosa para peixes, particularmente na forma molecular de NH₃. Na figura 4.1 comparam-se as composições da água na forma de chuva, no rio e no mar. Como esperado, os mesmos iões existem nestas três fontes de água, mas com gamas de concentração diferentes. A gama de concentração dos iões em águas naturais é facilmente avaliada com equipamento analítico moderno. A distribuição dos iões menos comuns varia de acordo com a natureza das fontes de água e é muito mais sensível à contaminação

provocada pelos depósitos de minerais no percurso do rio. O mar contém quantidades residuais de virtualmente todos os elementos, com concentrações que variam com a profundidade e a distância da costa. Como é de esperar, a matriz formada pela água do mar é extremamente complexa.

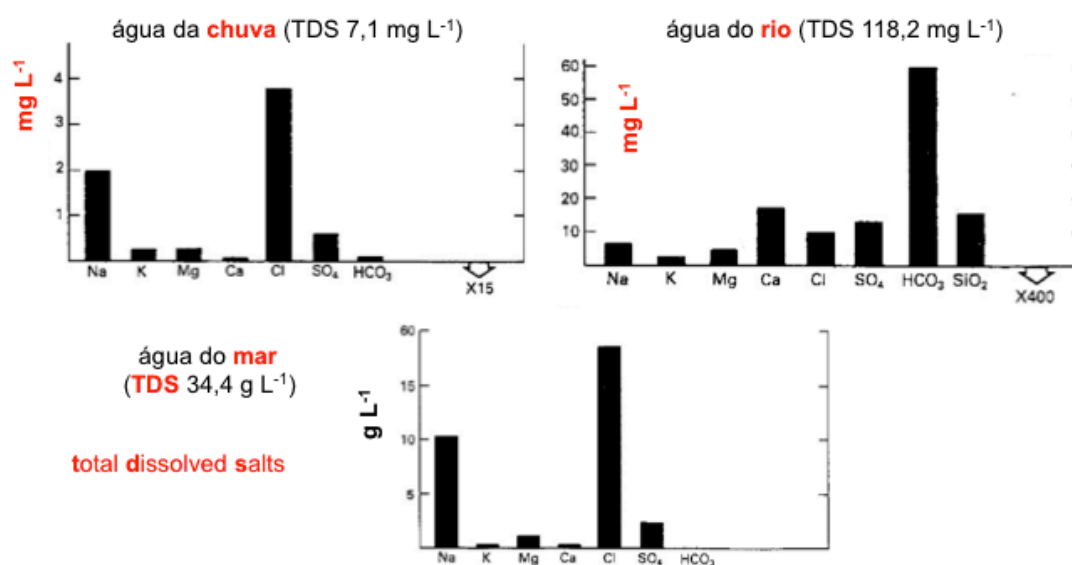


Figura 4.1 as composições da água da chuva, rio e mar

4.3 As interações que influenciam a composição química de água de rios

As entidades responsáveis pela monitorização da qualidade de água de rios frequentemente efectuem análises em vários locais no percurso de um rio. A composição da água varia, de acordo com as fontes de espécies solúveis, com o contacto com a atmosfera e com os processos biológicos que têm lugar em zonas diferentes do percurso. Naturalmente, qualquer transferência de substâncias poluentes pode perturbar significativamente a distribuição de espécies presentes. Podemos identificar os processos que podem introduzir alterações na composição química no percurso de água. Considera-se o movimento da água no sentido da corrente da nascente para o estuário do rio.

- i) Desgaste de pedras no leito do rio – este processo aumentará o conteúdo iónico. A composição da água pode ser alterada por troca iónica com as argilas depositadas no leito do rio.
- ii) Sedimentação de matéria suspensa – ao descer o rio em direção ao mar, a velocidade do movimento da água abrande e as partículas de pequena

dimensão são depositadas. O conteúdo químico da água é alterado pelo processo de deposição gradual de partículas.

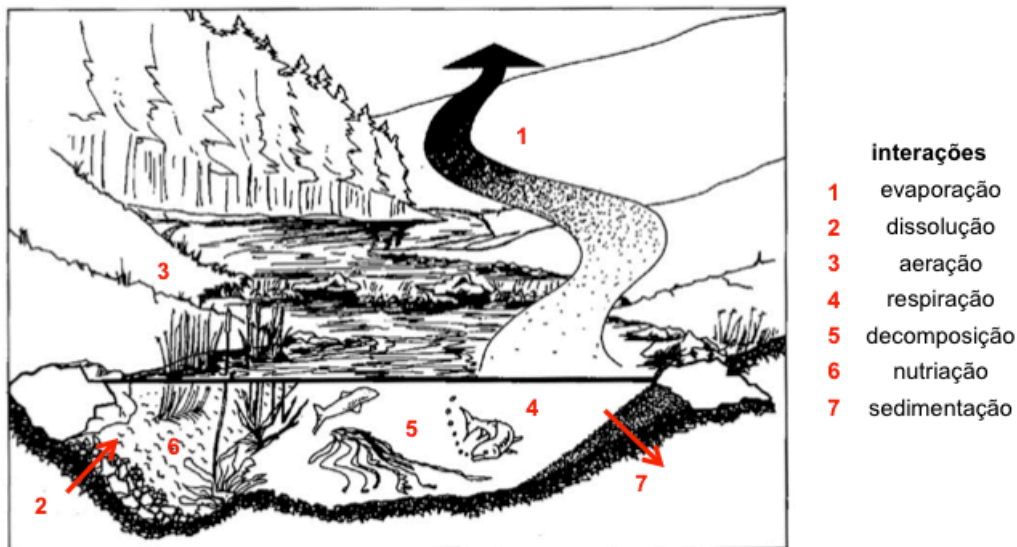


Figura 4.2 as interações da do rio

iii) Efeito de organismos vivos – a absorção e emissão de oxigénio e dióxido de carbono acontece em todo o percurso da corrente de água. As plantas nos bordos, no leito e flutuantes absorvem nutrientes (incluindo, por exemplo, nitratos e fosfatos) que são necessários ao seu crescimento.

A morte e a decomposição de organismos e de plantas libertarão iões e matéria orgânica suspensa para a água do rio. Estas substâncias degradam lentamente para produzir compostos químicos mais simples. Se o processo continua ao ponto de degradação total, os produtos resultantes são o dióxido de carbono e a água.

A passagem da água por zonas de vegetação densa pode também contribuir para a remoção de sólidos suspensos, num processo mecânico natural de filtração.

iv) Volatilização e evaporação – os compostos orgânicos de baixa massa molecular, com uma pressão de vapor relativamente elevada, são perdidos pela corrente de água por volatilização. Uma percentagem significativa da água do rio pode evaporar, dependendo da temperatura ambiental, e este processo resultará numa concentração do material dissolvido.

Mesmo sem considerar os poluentes adicionados à água do rio, a composição da matriz é complexa, com uma grande variedade de produtos

químicos identificáveis. Normalmente, não é necessário analisar todos os componentes presentes em águas naturais. Os componentes presentes com níveis residuais não fazem geralmente parte dos relatórios de composição.

4.4 A análise de amostras de água

Existem muitos métodos aplicados na análise dos vários componentes de uma amostra de água. Geralmente não são todos aplicados a todas as amostras. Nesta secção serão identificados os métodos normalmente aplicados em monitorização de rotina de amostras de água. A entidade responsável pela análise procura verificar aspectos específicos do comportamento da amostra e, geralmente, sem alguma razão específica para alargar o espectro de técnicas aplicadas, as amostras recolhidas são sujeitas a um gama restrita de testes físicos ou químicos.

O procedimento analítico tem que começar com a recolha de amostras e o armazenamento temporário das soluções obtidas. A alteração da composição de água não termina com a recolha da amostra e por esta razão é necessário proteger a amostra de modo a obter uma avaliação correcta da composição no ponto de recolha.

O primeiro passo no processo de avaliação de um volume de água é a amostragem. É evidente que esta etapa é de grande importância. Os resultados da análise da amostra são criticamente dependentes da escolha do local de amostragem. Se a escolha do local não for apropriada, os dados obtidos pelos processos analíticos não podem fornecer informação útil sobre o comportamento do rio ou lago. A frase “lixo a entrar lixo a sair” é aplicável a todas as análises efectuadas em laboratórios. A amostra, tipicamente com um volume de 250 a 500 mL, deve ser representativa do volume de água numa certa zona. A amostra deve ser preservada e protegida de modo que não acontecem alterações durante o transporte e o armazenamento e antes da apresentação da amostra ao instrumento analítico. Esta etapa pode ser mais difícil quando as concentrações das espécies a avaliar são baixas ou quando alguns dos componentes são voláteis.

O procedimento preliminar, aplicado antes de iniciar a amostragem, é importante e devem ser considerados os seguintes aspectos:

i) É necessário decidir **quais os componentes da amostra** que vão ser analisados. A natureza destes componentes determinará o volume da amostra, o contentor utilizado para a sua recolha e a maneira de efectuar o seu transporte e armazenamento.

ii) Também é importante decidir qual será o **programa de amostragem**. Já foi comentada a alteração contínua da natureza de amostras recolhidas de um ambiente natural. Em certos casos, existem fatores específicos que podem influenciar a amostra. A estação do ano, por exemplo, pode mudar os processos controlados pelo crescimento de plantas no volume de água a avaliar. O dia de semana em que a amostra é recolhida pode ser determinante. Se uma fonte de poluição química (por exemplo, uma fábrica) liberta produtos num certo dia da semana, a concentração deste produto variará durante os próximos dias. Em alguns casos, a degradação biológica de componentes na água recolhida pode mudar como resultado da variação da intensidade da luz do sol.

O programa de análise pode ser ajustado de modo a seguir qualquer um dos fatores acima referidos, ou pode ter o objetivo de identificar um valor médio da concentração de um componente num período de tempo maior. Se é uma variação de médio ou longo prazo que interessa, pode ser necessário também monitorizar a variação com mais frequência de modo a identificar momentos de análise em que os vários ciclos de mudança são conhecidos e é possível evitar os efeitos temporários e variações na concentração da amostra. Dois efeitos que podem perturbar o processo de análise são a variação de oxigénio dissolvido e a introdução de nitratos causada pelo uso de adubos nas culturas nas margens de um rio.

iii) O **número de amostras** a recolher deve ser cuidadosamente considerado. Cada local de amostragem deve fornecer pelo menos duas amostras. Por um lado é uma boa estratégia fornecer amostras em número suficiente para um tratamento estatístico significativo, por outro não é conveniente ter amostras a acumular e a ultrapassar a capacidade de resposta do instrumento utilizado para a análise.

iv) A escolha do **local de amostragem** é importante. Se a colheita de amostras vai ser frequente, é essencial escolher um lugar de acesso fácil. A facilidade de acesso pode mudar com a altura do ano. Não é suficiente ser

um lugar de acesso fácil, também deve ser representativo em termos da composição da amostra. Se o objectivo é monitorizar uma substância específica é necessário escolher um local suficientemente afastado do local de contaminação de modo a obter uma distribuição uniforme na água do rio. Uma amostra retirada de um ponto demasiado perto do local de contaminação indicará concentrações mais elevadas por não ter ocorrido uma dispersão da substância.

v) A escolha do **volume da amostra**, e o **contentor** a usar, também deve ser efectuada com cuidado. Os contentores são tipicamente confeccionados com vidro ou polietileno e podem não ser tão inertes como imaginamos. Frascos de polietileno podem libertar substâncias orgânicas (plastificadores) e o vidro pode contaminar a amostra com sódio, sílica e outros componentes. O nível do líquido no frasco pode também ser importante. Se o objectivo é avaliar gases dissolvidos, o frasco de recolha deve ser cheio de modo a deixar pouco espaço disponível; se forem os componentes da solução que interessam, o frasco deve ter um volume livre para facilitar a mistura da solução antes de transferir a amostra para o instrumento analítico.

vi) Antes de iniciar o processo de amostragem, o método de armazenamento deve ser considerado. O método a escolher deve minimizar a perda de analato. As condições escolhidas dependem, naturalmente, das propriedades físicas e químicas das amostras. Os nitratos, por exemplo, devem ser armazenados a temperaturas inferiores a 4°C para minimizar a degradação biológica. Soluções com baixas concentrações de pesticidas devem ser protegidas da luz natural para minimizar a degradação fotoquímica. Soluções com iões metálicos devem estar preservadas em pH ácido para reduzir a tendência de adsorção nas superfícies interiores do contentor. Amostras com fenois devem ser mantidas num ambiente ligeiramente básico para reduzir a sua volatilidade.

4.5 A avaliação da qualidade de água

Existem vários parâmetros que são utilizados para avaliar a qualidade de água e a sua adequabilidade para aplicações comuns. Nesta secção serão introduzidos e comentados os métodos mais aplicados.

Sólidos suspensos - é evidente que a existência de quantidades elevadas de partículas suspensas em água pode tornar a água opaca e prejudicar as espécies vivas presentes ou tornar a água imprópria para muitas aplicações industriais e domésticas. Todas as águas “naturais” têm algumas partículas de baixa dimensão suspensas e, em alguns casos, estas partículas podem passar quase despercebidas. Apenas depois da remoção destas partículas depois da filtração é que a diferença é evidente. Os problemas causados por esta matéria suspensa incluem a redução de fotossíntese por obstrução de transmissão de luz e o abafamento de plantas no leito do rio por deposição em zonas de baixo movimento de água.

O processo de avaliação da matéria suspensa é baseado na filtração com um disco filtrante com diâmetro de poro de 1,6 μm e um funil de Hartley. A água mais ou menos transparente de um rio ou lago pode conter cerca de 1 a 10 mg L^{-1} de matéria sólida. Um volume de água de esgoto muito contaminado pode ter uma “carga” de até 30 mg L^{-1} .

Oxigénio dissolvido e carência (demanda) química de oxigénio – Toda a vida nos rios ou lagos está dependente na presença de oxigénio. A existência de matéria orgânica pode remover o oxigénio dissolvido na água com efeitos catastróficos para a vida no percurso de água. Embora o processo possa ser descrito como uma reacção química, ele é, de facto, um processo microbiológico, designado por degradação aeróbica. Neste processo, os elementos presentes em compostos orgânicos são convertidos em CO_2 , H_2O , NO_3^- e SO_4^{2-} . Mesmo sem a presença de oxigénio dissolvido a matéria orgânica pode ser degradada, nestas condições num processo designado por degradação anaeróbica. Neste caso os produtos de reacção são CH_4 , NH_3 e H_2S . A comparação dos produtos destes processos leva-nos à conclusão que o processo de decomposição anaeróbica em águas naturais traz desvantagens de flamabilidade, toxicidade e cheiros desagradáveis.

O oxigénio é presente em rios e lagos como resultado do processo de fotossíntese em plantas e incorporação do oxigénio do ar. A solubilidade de oxigénio em água é baixa. Água saturada com oxigénio a 25°C contém apenas 8,24 mg L^{-1} . A presença de matéria orgânica pode diminuir a concentração pela reacção com oxigénio. Não é apenas o componente

orgânico que pode ter o efeito de diminuir a concentração de oxigénio, iões inorgânicos, como Fe^{2+} podem ser oxidados, produzindo Fe^{3+} . A reposição dos níveis de oxigénio pode acontecer rapidamente em rios turbulentos que passam por zonas despoluídas e mais lentamente em percursos a passar em zonas contaminadas e onde estão instaladas indústrias pesadas. A turbulência do percurso de água em rios de corrente rápida ajuda a incorporar o ar, e oxigénio, da água agitada. Nestes casos a demanda de oxigénio é baixa. No caso de rios em locais com correntes lentas, com menos turbulência e com uma atmosfera bastante seria esperada, pelo contrario, uma carência elevada de oxigénio.

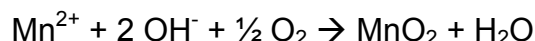
Existem dois tipos distintos de análise que podem ser utilizadas para caracterizar a concentração de oxigénio em água:

i) uma medição direta da **concentração de oxigénio** – esta medição indica a concentração de oxigénio dissolvido num certo local do rio e num dado instante. Não é muito útil na avaliação da água por ser uma medida instantânea, que representa apenas um valor numa variação contínua do estado do rio.

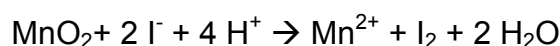
ii) uma avaliação da carência (**demanda**) **de oxigénio** numa amostra de água – é uma avaliação que pode ser mais útil na caracterização do estado da saúde do rio porque representa um parâmetro que é relativamente constante num volume de água do rio. O valor de COD é diretamente proporcional à quantidade de poluentes orgânicos presente e a massa de oxigénio consumida por unidade de volume, mg.L^{-1} .

A concentração de oxigénio dissolvido pode ser avaliada pelo método volumétrico conhecido por “método de Winkler” ou pela utilização de um eléctrodo selectivo de oxigénio. Os resultados são expressos em termos de concentração em unidades de mg.L^{-1} ou como uma percentagem de saturação total. A concentração de oxigénio em água varia com a temperatura, pressão atmosférica e salinidade da água e é determinada com tabelas de conversão. Um dos problemas que se apresenta é o de saber como evitar a oxigenização da amostra durante o transporte para o laboratório de análise. Este é um dos casos em que o frasco utilizado para recolher a amostra deve estar completamente cheio e selado. No método de Winkler, o nível de oxigénio é fixado pela adição de Mn^{2+} , adicionado na

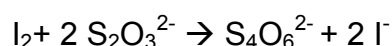
forma de sulfato de manganês, juntamente com uma mistura de iodeto/azida, numa solução básica. A reacção é:



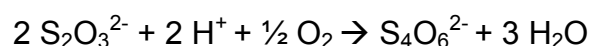
O iodeto é necessário para o procedimento analítico e o azida é adicionado de modo a evitar a interferência de iões NO_2^- que podem oxidar o iodeto. Ao chegar ao laboratório, a amostra de água é acidificada com ácido sulfúrico ou ácido fosfórico. A reacção é:



O iodo libertado pela reacção pode ser avaliado por titulação com tiosulfato de sódio com amida como indicador:



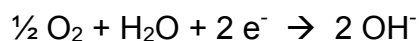
A reacção global é:



e 4 mol de tiosulfato é equivalente a 1 mol de oxigénio na amostra.

O método electroquímico é geralmente utilizado durante a avaliação da concentração de oxigénio quando a avaliação é efectuada no local de amostragem. Podem ser aplicados vários equipamentos mas o mais comum ainda, é baseado no uso da **célula de Mackereth** (veja Figura 4.2).

A corrente fornecida pela célula é proporcional à velocidade de difusão de oxigénio através da membrana que é, por sua vez, proporcional à concentração de oxigénio na amostra. As reacções são no cátodo



no ânodo



Normalmente, os instrumentos são calibrados de modo a registar a concentração de oxigénio directamente numa escala de 0 a 100% do valor de saturação. A calibração do eléctrodo é efectuada com duas soluções; uma solução de água saturada com oxigénio e que é considerada a ter 100% do

valor de saturação e outra com concentração de oxigênio de 0%. A solução saturada com oxigênio é preparada pela passagem de um fluxo de oxigênio através da água de referência durante alguns minutos. O valor de 0% de oxigênio é obtido com água e sulfito de sódio. Os valores de escala, 0% e 100%, são verificados antes de cada utilização do instrumento.

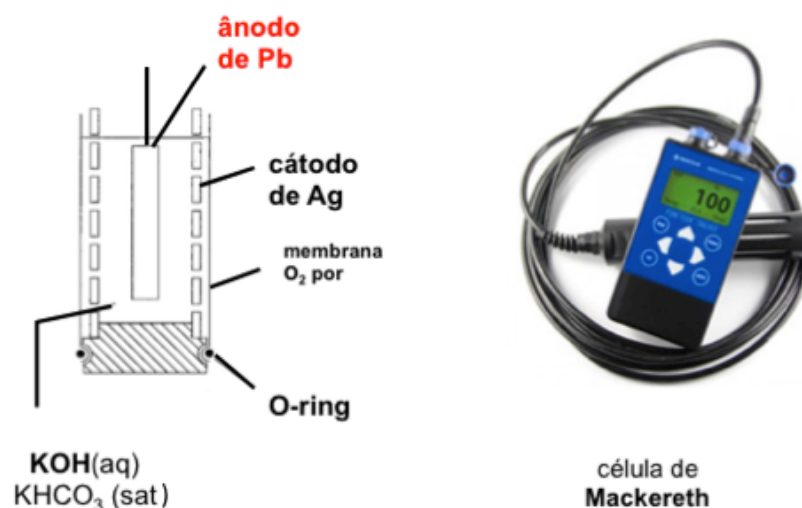


Figura 4.3 eletrodo de Macareth (COD)

4.6 A carência (demanda) bioquímica de oxigênio - A carência de oxigênio de um volume de água pode ser avaliada por vários métodos. A carência bioquímica de oxigênio (**biological oxygen demand** ou BOD) é avaliada pela aplicação de qualquer um dos dois métodos acima descritos. A medição é repetida depois de 5 dias de armazenamento na ausência de luz natural, a 20 °C e depois do pH da amostra ser ajustado para 6.5 – 8.5.

Neste caso:

$$\text{BOD} = (\text{concentração inicial de O}_2 - \text{concentração final de O}_2) \text{ mg L}^{-1}$$

Os valores de BOD de amostras de água não-poluída são tipicamente de poucos mg L⁻¹. Muitos efluentes têm valores elevados de BOD (Figura 4.4). Tendo em conta que o valor da concentração de oxigênio em água não poluída é aproximadamente 8 mg L⁻¹ é fácil de perceber que a transferência de volumes moderados de certos poluentes pode ter um impacto dramático na qualidade de água em rios ou lagos.



Figura 4.4 equipamento utilizado para avaliar BOD

4.7 Carbono orgânico total – Os valores de COD e BOD não fornecem estimativas para a componente total orgânica (total organic carbon, **TOC**) da amostra de água. Os compostos orgânicos presentes em água podem ter origem natural (ácidos húmicos e fúlvicos, aminas e ureia) ou sintético (detergentes, pesticidas, herbicidas ou fertilizantes). Existem vários métodos instrumentais que podem ser implementados. Todos são baseados na oxidação do conteúdo orgânico em dióxido de carbono depois de acidificação (pH de 2 ou menos e purga com gás inerte) para remover qualquer interferência causada pela presença de carbonatos. A amostra é depois introduzida directamente num forno de elevada temperatura (O_2 , $> 1\ 300^{\circ}C$) ou/e exposta a uma superfície catalítica (Pt/O_2 , $650^{\circ}C$) de modo a converter todos os compostos orgânicos em dióxido de carbono. Vários detectores são ser utilizados pelos fabricantes dos instrumentos (CD ou NDIR por exemplo). Medidas de TOC estão gradualmente a substituir outros métodos por serem mais rápidas, terem melhor reprodutibilidade e oferecerem a vantagem importante de automatização e funcionamento quase contínuo.



Figura 4.5 equipamento para análise de total organic carbon, TOC

4.8 pH, acidez e alcalinidade – O valor de pH está relacionado com a concentração de iões de hidrogénio na solução pela equação:

$$\text{pH} = -\log a(\text{H}^+)$$

onde $a(\text{H}^+)$ é a actividade do ião H^+ na solução teste. Na gama de valores de concentração normalmente encontrada em amostras de água no ambiente, a atividade do ião é equivalente à sua concentração. Alguns valores típicos para amostras de água estão ilustrados na Figura 4.6.



Figura 4.5 eletrodo de pH para análise de água

A água da chuva é ligeiramente acidica devido à presença de dióxido de carbono dissolvido.



A água “dura” é ligeiramente alcalina. A dureza da água é devida à presença de iões divalentes, por exemplo, de cálcio e magnésio que resultam do contacto da água com depósitos minerais.

O impacto biológico do pH pode resultar na alteração da população de certas espécies: o salmão é pouco tolerante a pH menor que 6,5, a perca a 6,0 e enguias a 5,5. É notável que a redução substancial da população de um rio ou lago pode ser causada por uma variação do pH de 1 ou 1,5 valores.

Existem consequências químicas da alteração do pH da água de um rio ou lago. A variação do pH pode provocar alterações da solubilidade de depósitos minerais e a concentração de certos elementos pode aumentar a níveis prejudiciais para a saúde humana.

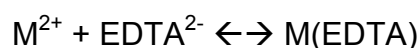
O pH é geralmente avaliado por métodos potenciométricos com uma calibração de dois pontos. Duas soluções de tampão são avaliadas com o eléctrodo a calibrar e os parâmetros instrumentais são ajustados de modo a coincidirem com os valores conhecidos com as soluções padrão.

4.9 Dureza (hardness) – O termo “dureza da água” é familiar às pessoas que moram em zonas do centro e sul do país. As indicações mais visíveis do efeito de água dura incluem a deposição de um sólido branco nas superfícies de elementos de aquecedores de água. A deposição deste sólido pode levar ao entupimento de canalizações de água quente. Outra consequência da utilização de água dura no dia-a-dia é a formação de um depósito gorduroso quando um detergente é adicionado à água.



Figura 4.6 dificuldade de lavagem com água dura

A dureza da água é causada em grande parte pela presença de cálcio e magnésio, mas outros iões incluindo alumínio, ferro e zinco também podem contribuir para esse efeito. Estes elementos estão geralmente presentes como carbonatos (CaCO_3 ou $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) ou sulfatos (CaSO_4). A presença de carbonatos resulta na deposição de sólidos quando a solução é aquecida. Estes componentes contribuem para a “dureza temporária”. Outros sais formados por aniões diferentes contribuem para a “dureza permanente”. A avaliação dos catiões divalentes em água é efectuada por titulação compleximétrica utilizando o sal disódico de ácido etilenodiaminatetraacético. O anião deste sal forma um complex 1:1 com um metal divalente.



Para determinar a concentração de iões de cálcio e magnésio por titulação o pH da solução tem que ser mantido...

4.10 Condutividade iónica – Em certos casos é útil conhecer o conteúdo total de sal na amostra de água. Uma maneira simples de o fazer é evaporar a amostra até secar e pesar o resíduo. Como a quantidade de sal presente em muitas águas é pequena, seria necessário evaporar um volume bastante grande de água (tipicamente a 180 °C), um processo que demora bastante tempo.

Assim, é muito mais conveniente usar uma sonda de condutividade para medir a resistência total do volume da solução entre os dois eléctrodos na célula (Figura 4.7). Um campo eléctrico, que varia com uma frequência de cerca de 2 kHz, é aplicado de modo a evitar efeitos de polarização e obter valores reproduzíveis de resistência. Com a aplicação da equação:

$$K = l / a R$$

onde **K** é a condutividade ($\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$), **l** é a distância de separação dos eléctrodos paralelos (cm), **a** é a área dos eléctrodos (cm^2) e **R** é a resistência (ohms) avaliada pelos circuitos electrónicos do instrumento.



Figura 4.7 eléctrodos de condutividade (format placa paralela)

A gama de condutividade normalmente registada com amostras ambientais de água é cerca de 100 a 500 $\mu\text{S cm}^{-1}$. A célula de condutividade é calibrada antes do uso com uma solução com uma concentração conhecida e uma temperatura constante de referência. Para obter um valor aproximado do conteúdo de sal, é aplicada uma constante de conversão (depois da análise de águas de composições conhecidas):

$$\text{conteúdo salino total (mg L}^{-1}\text{)} = A \times \text{condutividade}$$

O valor da constante **A** em água de rio no Reino Unido varia na gama de 0,55 a 0,80.

4.11 Outros métodos – Nos capítulos anteriores foram apresentados vários métodos de avaliação mais específica dos componentes de água dos rios e lagos. O espectrómetro da zona UV/vis é um dos mais importantes instrumentos na análise de amostras de água. Os sais ou soluções de sais não absorvem radiação mas, pela complexação dos elementos presentes em compostos coloridos, muitos componentes presentes em águas naturais pode ser caracterizados. Em anos recentes, a análise simultânea de vários elementos por absorção ou emissão atómica tem fornecido uma resposta rápida, económica e precisa para muitas situações em que não é apenas a concentração do ião principal que é necessária mas também a de espécies presentes em concentrações baixas.

Uma técnica que não foi considerada na secção anterior foi a cromatografia iónica. Não foi descrita nas aulas sobre técnicas porque, com uma descrição dos processos que influenciam a separação cromatográfica de espécies, e os aspectos fundamentais de cromatografia líquida, é relativamente fácil compreender os processos que são aplicados na análise de soluções por cromatografia iónica. A fase estacionária presente na coluna é frequentemente baseada em resinas de troca-iónica e a fase móvel, que é bombeada pela coluna, é uma solução de carbonato de sódio com um tampão para manter o pH da fase móvel quase constante. Os detectores aplicados nestes instrumentos são do tipo UV ou funcionam pela medição continua de condutividade iónica. A vantagem desta técnica é que é possível detectar e caracterizar catiões e aniões diferentes e quantificar componentes de muito baixa concentração em soluções de matriz complexa.

É evidente que a descrição do comportamento de águas ambientais nesta secção é muito limitada, não só pelo tempo disponível mas também pela necessidade de incluir o estudo de outros meios nas aulas da UC. Muitas outras técnicas, mais específicas e que oferecem vantagens importantes na

caracterização de amostras retiradas de locais onde a contaminação de águas pode causar danos significativos ou prejudicar a saúde de seres vivos fazem também parte do conjunto de métodos aplicados no domínio ambiental.

Tabela 4.2 Sistema de classificação de rios no Reino Unido

classe	O ₂ dissolvido (%)	BOD (mg L ⁻¹)	ammonia (mg L ⁻¹)	utilização
1A	> 80	< 3	< 0,4	potável
1B	> 60	< 5	< 0,9	potável depois de tratamento
2	> 40	< 9	--	pesca
3	> 10	< 17	--	industrial
4	< 10	--	--	não-industrial

Capítulo 5 - Monitorização da qualidade de ar

5.0 Introdução

A poluição da atmosfera é um dos problemas ambientais mais graves porque se verifica a várias escalas: no interior dos edifícios, no local de prédios e instalações industriais, na zona urbana, ao nível regional e numa dimensão global. A poluição regional e a poluição global são difíceis de controlar por não serem atribuíveis a uma entidade.

Os custos causados pela poluição do ar exterior são elevados. Nos Estados Unidos, a reparação dos danos provocados está estimada em 16 biliões de dólares por ano. Este valor inclui a recuperação de superfícies externas de prédios, as perdas na produção agrícola e despesas associadas à limpeza em geral. Os custos de tratamento médico da população são difíceis de quantificar mas são, certamente, de ordem de grandeza de biliões de dólares por dias perdidos de trabalho. Em 1990 a agência de protecção ambiental os Estados Unidos apresentou um relatório que demonstrou que mais de metade da população do país viveu em cidades com níveis de poluição acima dos valores de referência.

A poluição interior é uma preocupação ainda maior. Neste caso, as causas identificadas com a degradação da saúde da população incluem o fumo libertado por cigarros, produtos químicos associados a tintas, a produtos de limpeza, fibras artificiais, aerossóis, sistemas de arrefecimento e até radiações provenientes de gases no solo.

É evidente que o tópico de poluição pode englobar um leque muito vasto de assuntos relevantes. Por razões práticas, os assuntos a discutir nesta parte da UC serão apenas os relacionados com a poluição na residência e no local de trabalho. Podemos considerar que em escritórios e em instalações de ensino, a atmosfera no local do trabalho não é muito diferente da da residência. O ambiente industrial pode, no entanto, ser bastante diferente, por exemplo em indústrias químicas ou farmacêuticas, onde se espera a libertação de substâncias químicas como consequência das tarefas normalmente efectuadas.

A variedade de componentes químicos presentes no ar pode ser muito grande. Pode incluir misturas de componentes tão diferentes como o

componente floral de perfume e as moléculas potencialmente letais de sulfureto de hidrogénio. O órgão olfactório do ser humano não é muito eficiente na detecção de substâncias químicas. Frequentemente, é capaz de detectar pequenas concentrações num contacto inicial mas, passado alguns minutos, o olfacto sofre uma redução da sensibilidade a este componente e a intensidade do cheiro é aparentemente reduzido. A razão desta actuação do organismo é que assim o sentido de olfacto está “disponível” para alertar para a presença de novos componentes, potencialmente mais perigosos. A sensibilidade do olfacto pode variar muito de pessoa para pessoa e, embora o treino específico em certos domínios ajude a maximizar a eficiência de detecção ou identificação, o ser humano precisa de meios adicionais para controlar correctamente o seu ambiente.

5.1 A poluição da atmosfera interior

A poluição da atmosfera é um dos problemas ambientais mais graves. Desde 1990 a ameaça que contaminantes no interior de edifícios apresentam tem sido reconhecida e têm-se implementado progressivamente, medidas novas para o seu combate. Actualmente, a poluição interior é considerada mais perigosa do que a poluição da atmosfera externa. A poluição do ar nos edifícios é perigosa porque o tratamento do ambiente interno tende a aumentar a concentração de poluentes em vez de diminuir. Algumas das substâncias que provocam doenças como o cancro têm concentrações na atmosfera interior até 100 vezes maiores do que a concentração da mesma substância no exterior dos prédios. O outro factor importante é o facto da população passar cerca de 80% da sua vida no interior de edifícios. Os problemas que surgem como resultado de contacto com as substâncias acumuladas na atmosfera interior incluem dores de cabeça, náuseas e reacções alérgicas. Estes sintomas são colectivamente identificados como sinais de “sick building syndrome” ou “doença de edifícios”.

Há muitas fontes diferentes de substâncias químicas que contribuem para uma atmosfera pouco saudável nos edifícios. As fontes mais importantes são: infiltração subterrânea, combustão e emissões químicas. Em quase todos os casos, a ventilação eficaz pode resolver os problemas da acumulação de substâncias nocivas. A entrada de radiações perigosas em prédios está

associada à infiltração de gás de Radon através de infiltração subterrânea. Em certas zonas geográficas, a presença de radon em solos ou minerais origina níveis de radiação que pode causar uma incidência maior de cancro de pulmões. A discussão deste problema está fora do âmbito desta UC, mas existem soluções relativamente simples que podem ser implementadas para reduzir os perigos para um nível aceitável.

Provavelmente, as substâncias químicas mais perigosas que se encontram na atmosfera interna são os produtos de combustão. Fogões, lareiras e aquecedores são fontes de poluição bastante perigosas. É evidente que uma parte dos vapores com resíduos de combustão também entram no edifício do exterior – é o caso dos gases de escape de automóveis. O monóxido de carbono, em concentrações relativamente baixas, pode causar dores de cabeça e, em concentrações elevadas, pode causar asfixia. Várias substâncias produzidas durante a combustão são carcinogénios conhecidos. Entre os componentes libertados encontram-se partículas de cinza de madeira ou carvão. Com equipamento velho ou ineficiente, a combustão incompleta pode originar concentrações de partículas no ar interior mais de vinte vezes superior aos níveis considerados seguros.

Com a intensa campanha publicitária dos anos recentes, não é certamente uma surpresa que o fumo de tabaco seja um dos poluentes mais perigosos em atmosferas interiores. O fumo de tabaco contém compostos carcinogénicos, monóxido de carbono, partículas de cinza e outras substâncias nocivas. Infelizmente, existe um efeito sinérgico entre a cinza e a radiação proveniente de radon que contribui para o número de mortes atribuídas ao cancro de pulmão.

Substâncias químicas são emitidas por muitos objectos no interior de escritórios e em residências. Muitas destas substâncias são carcinogénicas mas, geralmente, apenas em concentrações superiores às encontradas na atmosfera interior. Mesmo assim, podem provocar dores de cabeça, náuseas e tonturas.

Fontes destas substâncias incluem insecticidas, lixívia, cera de sapatos, solventes de limpeza, ambientadores e muitos outros produtos de uso diário. Muitos artigos confeccionados de materiais plásticos libertam produtos químicos como benzeno e formaldeído. Estes artigos incluem, por exemplo,

fibras sintéticas e líquidos de limpeza enquanto o formaldeído presente no ar interno pode ter origem em objectos feitos de madeira, tábuas contraplacadas e colas.

Uma das substâncias polémicas é o asbestos. Inicialmente instalado como um isolante à prova de fogo, as fibras de asbestos são actualmente reconhecidas como perigosas e estar associadas à incidência de certas formas de cancro.

A atribuição da responsabilidade pela manutenção da qualidade do ar no interior de prédios é uma tarefa difícil. Os proprietários dos prédios defendem que a instalação dos sistemas de ventilação necessários para manter a boa qualidade do ar é da responsabilidade dos inquilinos. Os fabricantes que vendem alcatifas ou móveis que libertam substâncias químicas certamente que têm alguma responsabilidade. Os trabalhadores que fumam talvez devam contribuir para a manutenção dos sistemas de ventilação. É claro que a questão é complexa e existem, provavelmente, para situações diferentes, respostas muito específicas. Nesta UC a nossa preocupação não é a responsabilização mas sim o aspecto prático, de como é possível detectar e quantificar a presença das substâncias nocivas.

5.2 Poluição do ar – gases e vapores

A uma temperatura superior ao seu ponto de ebulição, o material está no estado gasoso. Qualquer substância com uma temperatura de ebulição inferior a 20°C está no estado gasoso. Em condições normais, 1 cm³ de gás contém, aproximadamente, 30 triliões de moléculas com uma separação intermolecular de cerca de 3 nanómetros, e a velocidade média é entre 100 e 1000 metro.s⁻¹, a sofrer colisões quase uma bilião de vezes por segundo. Cada colisão provoca uma mudança de direcção e uma transferência de energia entre as moléculas participantes. Este movimento de moléculas é totalmente aleatório mas está relacionado com a temperatura (energia cinética de todas as moléculas), a pressão (momento médio das moléculas a colidir com as superfícies) ou a extensão da amostra (volume). Os movimentos rápidos das moléculas da amostra explicam por que é que a mistura de gases acontece muito facilmente e por que as moléculas de um gás não se separam para formar zonas segregadas no volume ocupado. O

movimento de moléculas numa amostra não uniforme (com concentrações diferentes) é naturalmente no sentido da concentração maior para a zona de concentração menor. Em geral, a difusão de moléculas é mais rápida quanto menor a massa molecular do gás ou quanto maior a temperatura.

Um vapor é diferente de um gás. O termo vapor é aplicado para designar uma substância que está em equilíbrio com o líquido (e, em certos casos, um sólido). A situação deste estado é um equilíbrio, moléculas podem transitar entre os estados co-existent. Num contentor fechado, a concentração máxima do vapor está, logicamente, perto da superfície do líquido. A concentração das moléculas depende da temperatura do líquido.

Cada líquido tem uma certa pressão de vapor que é característica e que depende da temperatura do sistema. Esta pressão torna-se igual à pressão atmosférica quando a temperatura do líquido é igual à temperatura de ebulição. O gráfico que regista a variação da pressão do vapor com a temperatura do líquido é designado por curva de pressão de vapor. Para obter a concentração da saturação de um certo vapor é necessário dividir a pressão do vapor da substância à temperatura no local dividido pela pressão atmosférica (**Figura 5.1**).

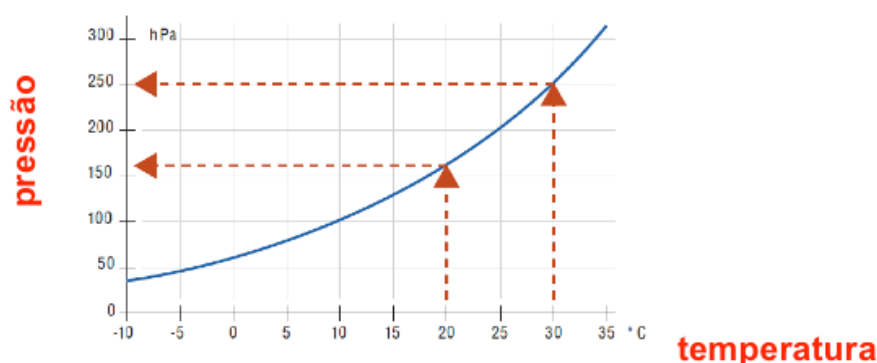


Figura 5.1 curva de pressão de vapor de hexano

A atmosfera da Terra é complexa, composta por muitos componentes com uma composição variável entre locais diferentes na superfície do planeta e entre pontos de alturas diferentes da superfície. Naturalmente, a actividade industrial também influencia bastante a composição local do ar. Duas composições de referência, do ar húmido e seco, são apresentadas na **Tabela 5.1** em unidades de partes por milhão (ppm).

Gas	Composition	
	dry	humid
Principal gases		
N ₂ – nitrogen	780,840	768,543
O ₂ – oxygen	209,450	206,152
H ₂ O – water vapor	0	15,748
Ar – argon	9,340	9,193
CO ₂ – carbon dioxide	340	335
Trace gases		
Ne – neon	18	18
He – helium	5	5
CH ₄ – methane	1.8	1.8
Kr – krypton	1.1	1.1
H ₂ – hydrogen	0.5	0.5
N ₂ O – nitrous oxide	0.3	0.3
CO – carbon monoxide	0.09	0.09
Xe – xenon	0.09	0.09
O ₃ – ozone	0.07	0.07
Other trace gases	3.05	3.0
Total	1,000,000	1,000,000

1 Vol.-% = 10,000 ppm; assumption for humid air: 68% r.h. at 20°C (68°F)

Tabela 5.1 A composição da atmosfera da Terra

5.3 A atmosfera do exterior

A atmosfera da Terra tem uma massa de aproximadamente 5 quadrilhão toneladas ($5,235 \times 10^{18}$ kg) que “pousa” sobre uma área de $5,07 \times 10^{14}$ m². Assim, a pressão na superfície da Terra é tipicamente, de 10,325 kg.m⁻² o que se traduz na pressão de 1,013 mbar. Com uma redução da altura da atmosfera a “pousar” sobre a superfície de referência, a pressão é também menor. No caso de certos sensores que avaliam a pressão parcial, o resultados registados dependem da altura acima do ponto de referência, geralmente tido como o nível do mar.

Enquanto o azoto, o componente principal da atmosfera com 78% por volume, é completamente inerte e, apesar da quantidade disponível, não pode ser aproveitado por plantas directamente, o oxigénio é um componente reactivo e essencial para a sobrevivência de quase todos os seres vivos.

5.4 Oxigénio no ar

O oxigénio é o componente da atmosfera com maior importância em termos da sustentação da vida no planeta. Quase 21%, por volume, da atmosfera é composto por este gás. A deficiência de oxigénio leva a situações de risco para a vida e não é uma situação detectável pelos sistemas disponíveis no

corpo humano, não existindo uma maneira natural de alertar o organismo para a diminuição de oxigénio na atmosfera. Em geral, a deficiência de oxigénio na atmosfera pode ser provocada pela libertação de outros gases ou pelo consumo de oxigénio. Aproximadamente uma quinta parte da atmosfera respirável é composta por oxigénio e, se a libertação de uma certa quantidade de hélio acontece num espaço de trabalho, o nível de oxigénio diminui por 2 vol%. Uma situação perigosa pode surgir em locais onde o azoto líquido é manipulado. Como o ponto de ebulição do azoto líquido é -196°C, (o de O₂ é de -182,9 °C), a manipulação deste líquido como líquido de arrefecimento, ou em processos químicos, pode resultar no enriquecimento da atmosfera em azoto por evaporação.

Oxygen concentration in Vol.-%	Oxygen partial pressure in hPa/psi	Symptoms
Less than 17	Less than 170/2.5	Early stage of danger due to oxygen deficiency
11 to 14	110 to 140/1.6 to 2.0	Unnoticed decrease in physical and mental performance
8 to 11	80 to 110/1.2 to 2.0	Possible sudden loss of consciousness without warning after a certain period of exposure
6 to 8	60 to 80/0.9 to 1.2	Loss of consciousness within a few minutes – resuscitation possible if performed instantly
Less than 6	Less than 60/0.9	Immediate loss of consciousness

Tabela 5.2 As consequências de empobrecimento de oxigénio

O empobrecimento do nível de oxigénio traz consequências para a atmosfera de trabalho, como indicado na **Tabela 5.2**. O sistema de detecção de gases ou de vapores do ser humano foi evoluindo durante milhares de anos para responder a outros perigos, podemos cheirar níveis baixos de fumo, ou certos produtos naturais, mas não funciona para a detecção da ausência de níveis adequados de oxigénio. Entre 17 e cerca de 11 vol% não há consequências muito aparentes de diminuição das capacidades funcionais, mas uma pessoa exposta à gama de 8 a 11 vol% durante um período relativamente curto pode perder consciência de repente sem grande indicação prévia. Com níveis de 6 a 8 vol% trabalhadores no local perdem a consciência depois de poucos

minutos. Nestes casos, a reanimação é possível se as medidas adequadas são aplicadas imediatamente. Com uma atmosfera com níveis de oxigénio menor do que 6 vol%, a perda de consciência é imediata.

O enriquecimento da atmosfera em oxigénio é menos perigoso em termos de funções fisiológicas, mas a mistura de gases ou vapores inflamáveis com oxigénio potencia a explosão.

5.5 Outros perigos

Uma atmosfera rica em gases e vapores é quase sempre perigosa. Qualquer alteração relativa à composição normal da atmosfera provoca alterações da capacidade de actuação do ser humano. Todos os gases e vapores são potencialmente perigosos, na forma liquefeita ou comprimida ou libertado no estado gasoso, sendo é a sua concentração o aspecto crítico. Existem três categorias de risco:

- risco de explosão, no caso de gases ou vapores inflamáveis (**Ex**);
- risco de asfixiação, devido à substituição de oxigénio por outros gases;
- risco de incêndio, ou explosão por enriquecimento de oxigénio;
- risco de envenenamento, por gases ou vapores tóxicos.

Tabela 5.3 exemplos de gases e vapores tóxicos

Limit value	Selected substances to which this limit value applies
5,000 ppm	carbon dioxide
1,000 ppm	propane, butane
500 ppm	acetone
200 ppm	methyl ethyl ketone (MEK)
100 ppm	butanol
50 ppm	n-hexane, toluene
20 ppm	acetonitrile
10 ppm	chlorobenzene
5 ppm	diethylamine
1 ppm	1.1.2.2-tetrachloroethane
500 ppb	chlorine
200 ppb	methyl chlorformate
100 ppb	chlorine dioxide
50 ppb	glutaraldehyde
10 ppb	methyl isocyanate

Como Status 2010, according to TRGS 900 (Germany) não é suficientemente apurado para reconhecer o perigo com eficiência suficiente para tomar as devidas medidas. O sulfureto de hidrogénio é um gás tóxico

com o cheiro de ovos podres, o olfacto pode detectar concentrações relativamente baixas desta substância. Infelizmente, o olfacto não tem capacidade de detectar eficientemente diferenças de concentração e muitas mortes aconteceram a trabalhadores a “fugir” de uma zona de baixa concentração para uma zona contaminada com concentrações superiores. É evidente que é preciso implementar medidas ou instalar equipamento que é capaz de fornecer um alerta quando as concentrações de certos componentes na atmosfera ultrapassam os valores de referência. Existem vários equipamentos que podem fornecer a capacidade de detecção necessária.

5.6 A toxicidade de gases e vapores

Os valores de referência da toxicidade de muitas substâncias são fornecidos em termos do parâmetro LD50. Este parâmetro indica a concentração de uma substância capaz de matar 50% dos animais laboratoriais (normalmente são utilizados ratos brancos de laboratório especialmente criados para efectuar experiências biológicas) depois de um tempo de exposição determinado (geralmente o período de exposição de 4 horas é utilizado como padrão). Com base nos valores de referência para animais de laboratório, o efeito pode ser extrapolado para seres humanos por comparação directa do peso do rato com o de um ser humano médio. As entidades competentes de cada país utilizam estes valores para propôr limites recomendados de exposição para todos os produtos químicos com toxicidade reconhecida. O objectivo deste processo é evitar a exposição de trabalhadores em laboratórios e instalações industriais. Os valores impostos pela legislação específica devem ser calculados de modo a evitar que os trabalhadores sofram uma exposição acumulada que ultrapassa os valores máximos recomendados. Alguns exemplos das classes de substâncias “muito tóxicas” e “tóxicas” são apresentados na **Tabela 5.3**.

Os gases e vapores inflamáveis são geralmente associados a um valor de referência designado como limite inferior de explosão (low explosion limit, LEL). Vapores inflamáveis são mais perigosos quando o ponto de fulgor ou ponto de inflamação é baixo. Esta temperatura é o menor valor para o qual a substância combustível forma uma composição adequada a explodir quando

exposta a uma fonte externa de ignição. Às vezes, a temperatura de referência associada a um composto é a temperatura de auto-combustão. Neste caso é a temperatura em que o vapor ou gás explode na ausência de uma fonte externa de ignição. Alguns dos valores para gases e vapores são incluídos como ilustração na **Tabela 5.4**.

Tabela 5.4 exemplos de gases e vapores tóxicos

Vapor	LEL Vol.-%	LEL g/m ³	Flash point in °C/°F	Vapor pressure at 20°C (68° F) in mbar	Ignition temp. in °C/°F
acetone	2.5	60.5	< -20/-4	246	535/995
acrylonitrile	2.8	61.9	-5/23	117	480/896
benzene	1.2	39.1	-11/12	100	555/1031
n-butanol	1.7	52.5	35/95	7	325/617
n-butyl acetate	1.2	58.1	27/81	11	390/734
n-butyl acrylate	1.2	64.1	37/99	5	275/527
chlorobenzene	1.3	61.0	28/82	12	590/1094
cyclohexane	1.0	35.1	-18/-0,4	104	260/500
cyclopentane	1.4	40.9	-51/-60	346	320/608
1,2-dichloroethane (EDC)	6.2	255.7	13/55	87	440/824
diethyl ether	1.7	52.5	-40/-40	586	175/374

O valor de LEL é geralmente expresso em termos de composição, em vol%. É a composição de uma mistura combustível do vapor ou gás que pode sofrer ignição e continuar em combustão. Os valores de LEL das substâncias inflamáveis estão, tipicamente na gama de 0,5 a 15 vol%. O valor de referência do hidrogénio é 4 vol% e, assim, uma atmosfera de 2 vol% de hidrogénio e ar não pode sofrer explosão.

É evidente que este valor de referência é bastante importante. Se o vapor ou gás não sustenta combustão abaixo de um certo valor, a protecção contra a explosão desta substância é simples. É apenas necessário avaliar continuamente a composição da mistura e instalar uma capacidade de ventilação da área de trabalho de modo a garantir que um valor inferior (por exemplo 50% do LEL) nunca é excedido em condições normais de funcionamento ou de trabalho. Esta estratégia é designada por “estratégia preventive” ou “estratégia primária”. Na realidade, ela previne a formação em vez da ignição de uma mistura capaz de explodir no ambiente em estudo. Neste processo, é comum aplicar detectores que funcionam com base em radiações infravermelhas ou sensores de esferas catalíticas.

Em conclusão, para sofrer ignição, a concentração da substância na zona da superfície da interface vapor-líquido tem que exceder certos valores de referência. É efectivamente a quantidade da substância que determina a sua inflamibilidade. A temperatura do ponto de fulgor é um parâmetro útil no sentido em que é medida em condições padrão e pode servir de ponto de comparação de líquidos com características diferentes. Em princípio, um líquido com o ponto de fulgor de 50°C não pode sofrer ignição a uma temperatura de 20°C (ver exemplos de valores para líquidos inflamáveis, **Tabela 5.5**). Estes são parâmetros úteis na avaliação do risco associado ao uso de certas substâncias e fornecem indicações de como as condições de trabalho devem ser alteradas de modo a reduzir o risco até níveis aceitáveis num ambiente académico ou industrial.

Combustível	Ponto de Fulgor	Auto-ignição
Etanol (70%)	16.6 °C (61.88 °F) ²	363 °C (685.40 °F) ²
Gasolina	-42,8 °C (-45 °F)	246 °C (495 °F)
Diesel	>38 °C (101 °F)	210 °C (410 °F)
Querosene de Aviação	>60 °C (140 °F)	210 °C (410 °F)
Querosene (Óleo de parafina)	>38°–72 °C (100°–162 °F)	220 °C (428 °F)
Óleo vegetal (canola)	327 °C (620 °F)	
Biodiesel	>130 °C (266 °F)	

Tabela 5.5 pontos de fulgor e auto-ignição de alguns líquidos

5.7 As concentrações de substâncias

De acordo com o exposto nas secções anteriores, a concentração das substância é determinante do ponto de vista da sua utilização em condições de risco controlado. A quantificação da substância na atmosfera de uma zona onde trabalhadores vão exercer actividade laboral é crucial em termos da segurança e é importante definir unidades que são fáceis de determinar e manipular. A presença de substâncias tóxicas no ar é geralmente avaliada com referência ao volume. A unidade mais comum é vol% e é fácil de compreender em termos de número de partes da substância por partes de ar. O valor de 21 vol% indica que para cada 100 partes de ar existem 21 partes da substância. Com concentrações reduzidas é mais conveniente usar

concentrações em termos de partes por milhão (ppm) ou partes por bilhão (ppb). A conversão entre unidades é fácil porque 1 vol% é 10 000 ppm e 10 000 000 ppb. Frequentemente, o ar pode transportar líquidos ou sólidos suspensos como aerossóis ou pós. A unidade utilizada neste caso é mg.m³. Naturalmente, existem certos cuidados a ter em conversões entre unidades, porque as medições são geralmente efectuadas à temperatura de referência de 20°C e a uma pressão de 1,013 hPa.

Duas equações frequentemente utilizadas para obter valores de referência são:

$$c \text{ (ppm)} = \text{molar volume} / \text{massa molar} \quad e$$

$$c \text{ (mg.m}^3\text{)} = \text{massa molar} / \text{volume molar}$$

5.8 Medições ou avaliações simples de concentração

O primeiro passo na determinação do grau de perigo de qualquer substância é a detecção e avaliação da sua concentração. A escolha do equipamento a aplicar é determinada, evidentemente, pela natureza da substância, a sua concentração e a frequência da medição necessária. Infelizmente, não existe um instrumento capaz de responder adequadamente a todas as situações de análise. Em certos casos, é conveniente usar mais do que um método. Os equipamento mais frequentemente aplicados incluem detectores de ionização em chama, foto-ionização, cromatógrafos de gás, espectrómetros de infravermelho, espectrómetros UV/vis, sensores electroquímicos e instrumentos acoplados (GC-MS). Normalmente, a fase inicial de qualquer sistema de monitorização começa com a preparação de um programa de amostragem (incluindo a identificação do melhor mapa de distribuição de pontos de amostragem), o uso de vários procedimentos de tratamento da amostra e análise instrumental com várias técnicas de modo a definir a melhor estratégia global.

5.9 Tubos de detecção

Actualmente, o sistema de tubo de detecção é um dos mais usados para uma grande variedade de amostras com natureza química muito diferente. O primeiro tubo de detecção foi introduzido no Estados Unidos em 1919 como



Figura 5.3 ampoulas/tubos de detecção

As aplicações mais importantes de tubos de detecção continuam a ser a caracterização do ar no local de trabalho, a avaliação de gases, técnicas em locais de actividade industrial e a verificação da qualidade de ar comprimido. Os tubos são preparados para avaliações quase instantâneas no local de amostragem e demoram, tipicamente, entre 10 segundos e 15 minutos dependendo da escolha do tubo e da bomba aplicada. Aplicações importantes destes tubos incluem a avaliação de certas substâncias no local de trabalho, em espaços restritos, onde acumulação de vapores pode ter consequências nefastas e em locais de inspecção antes da entrada do técnico (“prior-to-entry” measurements).

Uma das maneiras mais simples de avaliar as concentrações de muitas substâncias químicas diferentes é através de **tubos de detecção**. O equipamento actual de tubos de detecção é ao mesmo tempo versátil e aplicável a um número grande de substâncias. Tubos de detecção são fabricados por várias empresas e fornecem resultados directamente no local de utilização. Servem, assim, para obter uma leitura quase imediata dos níveis de substâncias específicas em avaliação sem a necessidade de transporte de amostras para o laboratório de análise e sem a exigência de uma calibração elaborada antes de serem utilizados. Cerca de 220 versões diferentes destes tubos são actualmente disponíveis para mais de 500 gases diferentes.

Os tubos de detecção podem ser classificados em dois tipos: os tubos de ensaio rápido (short-term) e os de ensaio lento (long-term). O princípio de operação é muito simples. No caso de ensaio rápido, um reagente é aplicado na superfície de um suporte inerte. Quando este reagente entra em contacto com a substância a detectar tem lugar uma alteração da cor do reagente de detecção. Durante o ensaio, um certo volume controlado da atmosfera a

avaliar é admitido no interior de um tubo previamente selado. O volume da atmosfera admitido é rigorosamente controlada pela bomba (veja a ilustração na **Figura 5.4**) eléctrica ou mecânica.



Figura 5.4. Bomba para tubos de detecção

Mesmo com um volume muito reduzido, é possível registar uma reacção reprodutível que permite uma avaliação correcta da composição da atmosfera. A escala marcada no tubo fornece ao utente uma avaliação quase instantânea da substância. As vantagens do uso deste equipamento incluem a despesa reduzida de cada análise, a facilidade de operação, a possibilidade de controlar facilmente a periodicidade e a variedade de tubos específicos para reagentes de toxicidade reconhecida.

Os tubos de longa duração funcionam com base num processo de detecção sem bomba e sem passagem forçada do ar. Neste caso, o transporte das moléculas da substância a detectar é motivado pela difusão natural e a diferença de concentração entre o interior e exterior do volume de detecção. Este sistema é particularmente útil em detectores pessoais que são aplicados em suportes pendurados na roupa de protecção ou em cintos a usar pelos trabalhadores no local possivelmente contaminado. Tipicamente, estas medições são efectuadas num intervalo de 0,5 a 8 horas. As medições de longa duração com tubos de difusão representam valores médios de contaminação num local durante o periodo de amostragem.

A caracterização periódica de amostras da atmosfera adquiridas em locais de trabalho (em instalações industriais, escritórios ou armazéns) pode ser correctamente efectuada apenas depois de uma avaliação preliminar do

conteúdo químico. Geralmente este estudo preliminar é realizado com amostras retiradas previamente em tubos de amostragem com a forma ilustrada na **Figura 5.5**.

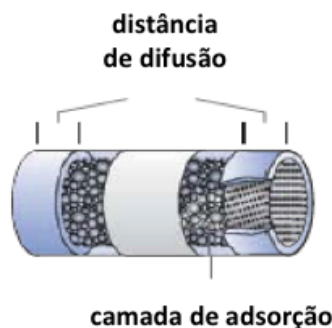


Figura 5.5. Dispositivo de recolha (passiva) de componentes da atmosfera

Estes tubos contêm material adsorvente, incluindo, por exemplo, carvão finamente dividido, sílica gel, ou peneiras moleculares. Estes tubos de amostragem são colocados na atmosfera a analisar durante algumas horas e subsequentemente fechados e transferidos para o laboratório de análise onde se aplicam várias técnicas para identificar (GC-MS ou LC-MS) as substâncias químicas presentes na atmosfera de trabalho. Com uma identificação preliminar efectuada, é possível escolher os tubos de identificação específicos ou outros sensores mais adequados para registar e quantificar os produtos presentes no ar do local de trabalho. É necessário sublinhar a importância deste procedimento e estudo preliminar. De facto, se o procedimento inicial for mal efectuado, ou o estudo for incompleto, certos componentes presentes na atmosfera podem ficar fora do controlo periódico a implementar na fase seguinte. As consequências desta falha podem ser muito prejudiciais para a saúde dos trabalhadores, com graves consequências para trabalhadores e para a empresa responsável.

Não é apenas a identificação dos produtos químicos e a análise quantitativa dos componentes na atmosfera que são importantes. Neste estudo preliminar é preciso escolher os locais de amostragem correctamente. Normalmente, a distribuição dos locais de amostragem nas instalações é determinada por uma equipa técnica qualificada de modo a incluir todos os pontos possíveis de acumulação ou fuga de gases ou vapores no mapa de recolha. Sem uma

cobertura completa da área de trabalho os funcionários da empresa podem ser sujeitos a níveis de exposição elevados em determinados momentos ou pontos do seu trabalho diário.

5.10 Tubos de amostragem

Em muitos casos, a quantidade de substâncias (nível de contaminação), ou a complexidade da mistura de substâncias, pode dificultar a utilização de tubos de detecção no local. Nestes casos, a alternativa usada é a amostragem da atmosfera e a detecção/avaliação posterior em laboratório de análise. A amostragem pode ser de dois tipos diferentes: a amostragem activa, mais uma vez com o uso de uma bomba manual ou eléctrica, ou a amostragem passiva, por adsorção.

No primeiro caso, uma bomba de dimensões adequadas transporta um volume controlado da atmosfera a ser estudada pelo tubo de amostra. Este tubo contém um adsorvente, normalmente carvão activado, que serve para “prender” a amostra com os vários componentes a serem avaliadas posteriormente. O tubo é cuidadosamente selado e enviado para o laboratório para análise. Neste processo analítico, as substâncias adsorvidas na superfície de carvão serão libertadas por aquecimento e quantificadas. Com um conhecimento prévio do volume da atmosfera a passar pelo tubo de recolha de amostra, e a quantidade de substância detectada pelo processo analítico, é possível efectuar o cálculo da concentração inicial do componente analisado na atmosfera do local de amostragem (concentração (mg.m^3) = quantidade (mg) / volume da atmosfera admitido (m^3)).

No caso de amostragem passiva, é a difusão da substância a analisar que provoca a transferência da substância para a superfície do adsorvente. A lei de Fick determina a diferença de concentração entre a atmosfera e o volume interno do tubo de amostragem passiva (**Figura 5.5**). O procedimento depois de capturar a amostra é idêntico ao caso anterior no sentido em que o volume de amostragem é selado e o dispositivo é enviado para análise posterior com equipamento e técnicas adequadas. Naturalmente, depois da análise, os resultados são enviados para os responsáveis pelo controlo da qualidade do ambiente da empresa requerente para divulgação ou registo nos arquivos.

5.11 Técnicas de análise para amostras de gases e vapores

Chip-measurement-system (CMS) - O sistema chip-measurement system (CMS) é constituído por um dispositivo novo que tem a capacidade de quantificar um gás ou vapor tóxico na atmosfera do local de trabalho. Este tipo de dispositivo pode ser tipicamente aplicado no local de trabalho, onde se efectua a produção de uma substância química, ou em avaliações em espaços confinados, onde o nível de substâncias deve ser controlado. O dispositivo utilizado para efectuar análise é constituído pelo detector montado num circuito integrado compacto (chip) e o analisador que tem os circuitos electrónicos necessários para controlar as operações do chip e expor os resultados obtidos.

Em geral, o chip contém dez tubos capilares de medição, carregados com um reagente específico (**Figura 5.6**). Esta montagem do dispositivo é particularmente conveniente porque é possível complementar os tubos de reagentes com pré-camadas de adsorção de humidade, de reagentes que bloqueiam o acesso de interferentes ou de substâncias que convertem as espécies detectadas em reagentes de mediação.



Figura 5.6 imagem do sensor do tipo “chip measurement system”

A resposta do dispositivo é, assim, muito específica para certos compostos a detectar. Antes da utilização, o sensor é protegido por um invólucro de isolamento. Ao ser activado, o chip transfere informação directamente para o analisador incluindo a identificação da substância a ser quantificada, a gama de concentrações a registar, o tempo ou duração da medição, os parâmetros de calibração e o fluxo de ar adequado para a medição a efectuar. Toda esta

informação está contida no chip, na forma de um código de barras incorporado na estrutura do chip. Depois da inserção do chip no analisador, o suporte de detecção é selado e uma bomba admite um fluxo e volume adequado para a análise a efectuar até um valor de referência pré-determinado (**Figura 5.6**). O sistema incorporado no analisador compensa a pressão externa de modo a fornecer uma resposta adequada em todas as condições experimentais. O princípio de medição aplicado pelo chip permite seleccionar uma amostra de dimensão dependente da concentração da espécie a analisar. Geralmente, o tempo de medição é curto e a informação é transmitida ao utente pelo sistema de visualização e mostrador do equipamento.

Sensores electroquímicos (ES) - Vários gases ou vapores tóxicos são bastante reactivos e a sua composição química pode ser facilmente alterada em certas condições. Um sensor electroquímico pode funcionar como um mini-reactor químico onde uma corrente de electrões, de pouca intensidade mas registável, pode ser usada como indicador da presença de certas espécies no sensor.

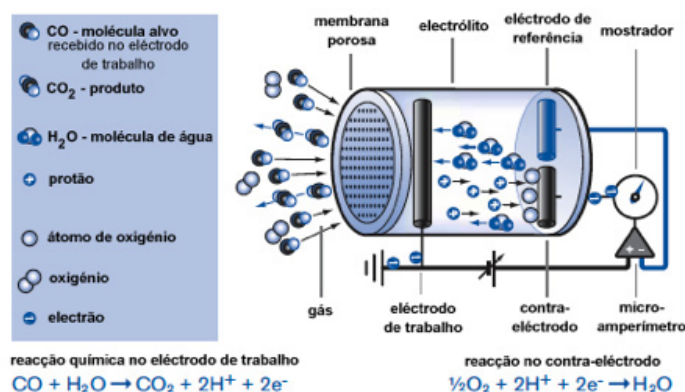


Figura 5.8 diagrama esquemático do sensor electroquímico

O sensor deve ter pelo menos dois eléctrodos: o electrodo de trabalho e o electrodo auxiliar (ou contra-electrodo) **Figura 5.8**. Estes dois eléctrodos estão em contacto através do electrolito (um condutor pelo movimento de iões) no interior do sensor electroquímico e através do circuito externo (um condutor pelo transporte de electrões). Os eléctrodos são fabricados a partir de material com propriedades catalíticas que permitem a ocorrência de

reações específicas numa região de três fases, onde gás, sólido catalítico e electrólito podem estar em contacto directo. Infelizmente, um sensor electroquímico com apenas dois eléctrodos é menos eficaz no sentido em que é sensível à concentração das espécies electro-activas que podem provocar um aumento da corrente e uma alteração no potencial utilizado para avaliar a quantidade da substância a avaliar. De modo a obter valores mais estáveis e precisos de potencial, é geralmente incorporado um terceiro eléctrodo no sensor, o eléctrodo de referência. O eléctrodo de referência não está directamente envolvido na reacção electroquímica e não participa, assim, na passagem de corrente durante a reacção. Deste modo, a diferença de potencial entre este eléctrodo e o eléctrodo de trabalho não é influenciada pela reacção. A corrente entre o eléctrodo de trabalho e o eléctrodo auxiliar é utilizado para medir continuamente um valor que está relacionado com a concentração da espécie ou substância a monitorizar pelo sensor. Um sensor com três eléctrodos funciona geralmente com melhor linearidade de resposta, melhor selectividade e tem um tempo de vida em serviço mais extenso.

Sensor de esfera catalítica (CBS) - Em condições controladas, certos gases e vapores podem sofrer oxidação por reacção directa com o oxigénio no ar e libertar calor. Geralmente, esta reacção é apenas possível na presença de uma substância catalítica apropriada que permite a reacção de oxidação ter lugar a temperaturas relativamente baixas. A reacção de oxidação tem lugar com a evolução de calor e, como a quantidade de calor libertada pela reacção é directamente dependente da extensão da reacção, pode utilizar-se uma medida do calor para avaliar a quantidade da substância presente na atmosfera.

A estrutura típica do elemento detector de um sensor da classe esfera catalítica (catalytic bead) é normalmente constituída por um fio de platina encapsulado numa esfera cerâmica com compostos catalíticos (**Figura 5.9**). A esfera é aquecida por uma corrente eléctrica de modo a atingir a temperatura de cerca de 450 °C. Na presença de gases combustíveis, como por exemplo metano, a temperatura do fio encapsulado aumenta devido à combustão do gás na superfície da esfera.

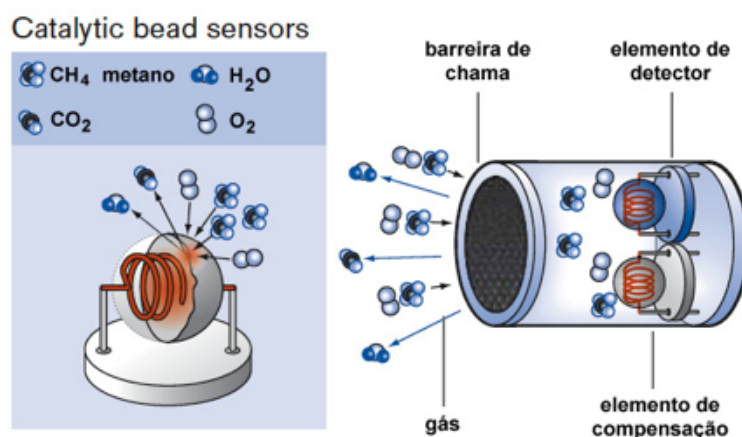


Figura 5.9 diagrama esquemático do sensor de esfera catalítica

Como a resistência do fio de platina é proporcional à temperatura, a concentração de metano pode ser avaliada. O sensor é normalmente fornecido com uma segunda esfera, sem produto catalítico. Esta esfera serve como resistência de comparação porque a sua temperatura é independente da atmosfera. Um dos problemas deste tipo de sensor é que podem também provocar a ignição de atmosferas enriquecidas com gases inflamáveis. Este aspecto inconveniente é evitado pela colocação de uma superfície porosa no sensor, a qual permite o acesso do gás a analisar mas impede a propagação de qualquer explosão iniciada no interior do sensor.

Sensor de infravermelha (IVS) - Todos os gases e vapores absorvem radiação infravermelha de uma maneira característica. Alguns gases, por exemplo o cloro, absorvem radiação na zona visível do espectro. A capacidade de muitos hidrocarbonetos absorverem radiação pode ser aproveitada para detectar a presença destas substâncias em ambientes contaminados. Os componentes principais do ar não absorvem radiação infravermelha. Assim, um sensor IV pode funcionar com uma fonte de radiação que irradia o volume interno do sensor (**Figura 10**). A intensidade da radiação reflectida e incidente num detector será menor se a atmosfera interna do sensor estiver contaminada com moléculas hidrocarbonetos. A intensidade da radiação absorvida é proporcional à concentração do vapor ou gás hidrocarboneto. Um sensor desta classe está geralmente equipado com um detector duplo de modo a compensar a presença de pó, ou a sujidade

das superfícies reflectoras no interior do dispositivo. O detector de referência é protegido de modo a não ser influenciado pela presença de hidrocarbonetos e a diferença entre os sinais do detector exposto e não-exposto é utilizada como medida da concentração de gás presente.

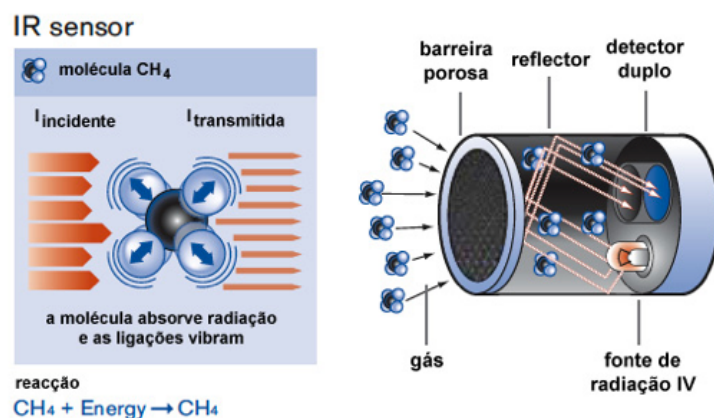


Figura 5.10 imagem de um sensor de radiação infravermelha

Sensor de foto-ionização (PID) - Muitos gases e vapores inflamáveis são tóxicos para o ser humano a níveis muito inferiores ao limite inferior de explosão (LEL). A utilização de detectores capazes de alertar o utente para níveis de contaminação ainda muito inferiores ao nível de risco é claramente do interesse do trabalhador e da empresa empregadora. Um dos detectores mais sensíveis é o sensor de foto-ionização (photo-ionization detector, PID). Neste detector (**Figura 5.11**), um fluxo do ar (na maioria dos casos por meio de uma bomba de baixo fluxo) a caracterizar é admitido no dispositivo e na câmara da sonda. Uma fonte de radiação UV ilumina o interior da câmara e os fotões emitidos, sendo de energia bastante elevada, provocam a ionização de certas moléculas orgânicas. As moléculas normalmente presentes no ar não são ionizadas por radiação de baixa energia. Pelo contrário, as moléculas orgânicas presentes na forma de moléculas orgânicas voláteis (volatile organic compounds, VOCs) são ionizadas e aceleradas pela diferença de potencial entre os eléctrodos do detector e provocam uma corrente, cuja densidade está directamente relacionada com a concentração das espécies presentes. Este detector é bastante sensível a níveis reduzidos de VOCs. A maioria dos compostos orgânicos considerados como perigosos

para a saúde humana (a maioria dos hidrocarbonetos) são detectados por esta classe de sonda.

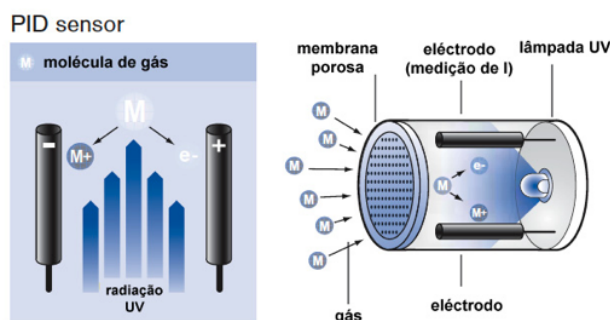


Figura 5.11 imagem de um sensor de foto-ionização

A energia de ionização de um composto é geralmente indicada em electrão-volts (eVs) e é formalmente considerada como a quantidade de energia necessária para remover um electrão da molécula. A energia necessária é específica para a substância, tal e qual como o ponto de fusão ou a temperatura de ebulição. De modo a causar a ionização de um composto, a lâmpada instalada no detector tem que emitir energia electromagnética suficiente e as lâmpadas normalmente utilizadas para esta função são de 10.6 ou 11.7 eV. O detector PID é adequado para detectar misturas de moléculas de vários tipos mas também, com uma calibração e otimização apropriadas, pode ser usado para detectar um composto orgânico específico.

5.12 A selecção do detector apropriado

A selecção do detector ou sensor apropriado é muito importante para identificar os riscos associados à atmosfera contaminada com substâncias químicas. Os vários detectores descritos na secção anterior são todos aplicáveis no ambiente industrial mas cada um tem as suas vantagens e desvantagens, as suas limitações e aplicações preferenciais. Na escolha do sensor, o aspecto determinante é a natureza do gás ou vapor a detectar ou a quantificar. O objectivo do processo de monitorização pode ser evitar ou reduzir riscos de explosão, alertar para o empobrecimento de oxigénio ou detectar o ingresso de gases ou vapores tóxicos.

5.13 O risco de explosão – Em qualquer lugar onde existem gases ou vapores inflamáveis em contacto com o ar existe o risco de explosão. De entre as indústrias onde o risco é reconhecido e sensores são aplicados para um controle contínuo do ambiente de trabalho encontram-se, para além de muitas outras, a exploração de minas, a refinaria e a indústria química. Os sensores preferidos são do tipo esfera catalítica e de radiação infravermelha porque podem detectar níveis baixos de concentração e apresentam um risco reduzido de utilização.

5.14 O risco de empobrecimento/enriquecimento de oxigénio – As duas situações mais comuns com a detecção de oxigénio são ambientes de empobrecimento e enriquecimento deste gás. Ambos estes desvios das concentrações “normais” de oxigénio são perigosos e podem ameaçar a vida humana e levar a acidentes industriais. O empobrecimento pode ter lugar bastante rapidamente no caso de libertação de gases sob pressão ou até de consumo de oxigénio por combustão. Numa atmosfera enriquecida em oxigénio o risco é a propagação de incêndio ou explosão com auto-ignição. Estes casos são especiais e o sensor electroquímico é um dos mais frequentemente aplicados por apresentar uma resposta rápida e sem risco de iniciar a explosão.

5.15 Acumulação de gases tóxicos – A acumulação de gases tóxicos pode acontecer em qualquer local. Em unidades de produção industrial é comum encontrar processos de síntese com libertação ou fugas localizadas, durante o processo de empacotamento, em contentores de transporte ou como consequência de um acidente de derramamento. Vapores ou gases tóxicos podem ser libertados como resultado de combustão planeada ou não ou até pela decomposição de produtos depois da sua eliminação.

Com tantos sistemas diferentes e equipamentos de detecção de gases, desde o uso de tubos aos vários sensores, a variedade de escolha fornece uma solução adequada para cada problema de detecção ou quantificação. Em todos os casos, é necessário também efectuar uma escolha acertada do sistema de controlo de modo a criar uma solução apropriada para cada caso.

Quais os parâmetros considerados na escolha do detector? O aspecto mais importante a ter em conta na escolha do sensor para uma determinada situação é certamente a natureza das substâncias presentes.

5.16 A escolha do procedimento/equipamento

Os dispositivos de detecção e quantificação mais disponíveis em termos comerciais são os tubos de detecção, os circuitos CMS (chip measurement system), os sensores electroquímicos e os sensores de foto-ionização. A escolha entre estes dispositivos tão diferentes em termos de funcionamento é geralmente efectuada na base nas condições no local de trabalho e nas substâncias perigosas presentes, na necessidade de avaliar selectivamente a concentração das substâncias, na natureza do tipo de medição (termo curto/media ou longo) e na necessidade de incorporar a função de alarme quando os limites recomendados são ultrapassados.

Em geral, existem **quatro** situações distintas que serão tratadas separadamente nesta secção: i) monitorização da exposição pessoal; ii) verificação da contaminação presente numa certa zona de trabalho; iii) avaliação preliminar da contaminação presente numa zona de inspecção (confined space entry); iv) detecção de fugas.

Monitorização da **exposição pessoal** – o objectivo principal destes dispositivos é avisar o portador de riscos associados com a atmosfera na área de trabalho. São geralmente fixados directamente na roupa do trabalhador. É evidente que os dispositivos com este carácter têm que ser transportáveis, com o mínimo de desconforto/inconveniência, devem ser robustos e de elevada fiabilidade. A detecção continua de gases únicos ou misturas de gases é convenientemente efectuada por tubos de detecção ou dispositivos do tipo CMS.

Monitorização da **contaminação de um área de trabalho** – o objectivo é verificar continuamente a qualidade da atmosfera onde vários técnicos estão a trabalhar. Neste caso, o dispositivo de detecção é localizado centralmente na zona de trabalho de modo a recolher amostras da zona considerada com risco de contaminação. O equipamento escolhido para esta função deve ser robusto, estável e com alarmes incorporados para alertar os funcionários que

os níveis de compostos tóxicos específicos estão a aproximar ou a ultrapassar níveis aceitáveis.

5.17 A avaliação preliminar da contaminação presente numa zona restrita de inspecção

– De modo a efectuar a reparação de equipamento industrial é frequentemente necessário entrar em espaços reduzidos contaminados com substancias químicas. O espaço reduzido, a ventilação deficiente e a presença de concentrações elevadas de compostos químicos potencialmente tóxicos aumentam o risco de exposição. Antes de entrar no espaço de trabalho é sempre exigida uma medição de verificação. Tipicamente os tubos de detecção de vários componentes são aplicados neste caso. Geralmente a monitorização continua durante o periodo de actividade no local, efectuada por dispositivos CMS e tubos específicos para os compostos químicos esperados na atmosfera.

Detecção de fugas – Fugas de gases de processo ou produtos de uma reacção industrial podem acontecer em locais de armazenamento ou durante o transporte de gases ou vapores. A detecção imediata de fugas de gases nestas circunstâncias é essencial de modo a minimizar a contaminação e reduzir o risco de um acidente grave. Os instrumentos utilizados nestes casos são equipados com bombas de modo a ter um tempo de resposta reduzido e detectar quantidades reduzidas de substâncias. A fiabilidade do sistema de detecção é outro aspecto importante.

Monitorização da exposição pessoal

Se o risco associado com um certo local de trabalho pode ser identificado a um certo componente químico, detectores específicos podem ser utilizados. Estes dispositivos são pequenos, robustos e aplicados na roupa de trabalho (na zona perto da cara do funcionário) de modo a não impedir ou limitar o movimento ou dificultar as tarefas normalmente efectuadas. Os instrumentos efectuem uma monitorização continua da qualidade do ar e emitem um alarme (visível, audível ou de vibração mecânica) no caso de detecção de níveis perigosos de substâncias tóxicas.

Um dispositivo típico é indicado na **Figura 5.12**. Este equipamento incorpora um sensor electroquímico protegido por um filtro de pó e água de modo a evitar a influência de agentes interferentes do ambiente de trabalho na capacidade de detecção do sensor. Os aspectos importantes do funcionamento destes sensores incluem a precisão, fiabilidade e tempo de resposta. Os **tempos de resposta** de sensores, designados por t_{90} e t_{20} , fornecem o tempo que um sensor demora a detectar a concentração que é 50% do valor no ambiente em condições de verificação do equipamento. Este valor é bastante importante porque em condições reais em serviço um tempo de resposta lento pode deixar o trabalhador com pouco tempo de reagir e afastar da zona de perigo.



Figura 5.12 esquema de um dispositivo de monitorização pessoal

Em aplicações práticas a situação nunca é tão simples. Considere um teste conduzido com uma atmosfera de H_2S com uma concentração de 20 ppm. O tempo necessário para o sensor registar a concentração de alarme (tipicamente 10 ppm, o valor considerado perigoso varia entre países) em testes é cerca de 20 segundos. Se o mesmo sensor for aplicado num ambiente de 50 ppm o tempo de T_{20} pode ser apenas 10 segundos. Todos os tempos de resposta são influenciados pelo ambiente de teste. Infelizmente não é comum verificar o funcionamento destes sensores em testes de avaliação de resposta do equipamento de segurança em condições representativas do ambiente de trabalho. Os fabricantes dos sensores afirmam que a responsabilidade de conduzir estes testes é da empresa onde o equipamento é utilizado.

Em geral o tempo de resposta destes sensores portáteis é curto porque os percursos de difusão entre a atmosfera externa e a superfície de detecção são curtos e a concentração do componente tóxico na atmosfera é indicada no mostrador. Os valores de limite de perigo (threshold alarm levels) são

registados durante a programação do dispositivo e quando são atingidos o alarme é sinalizado por avisos visuais, audíveis e por vibração mecânica. É prática comum instalar dois alarmes distintos: o alarme de pré-aviso e o alarme principal. Além destes aspectos fundamentais de operação, a maioria dos fabricantes têm o cuidado de assegurar que os dispositivos, portáteis e fixos, são fisicamente robustos de modo a suportar um uso relativamente descuidado e até “sobreviver” explosões de natureza moderada sem perder operacionalidade.

As empresas especializadas neste domínio fabricam sensores para uma grande variedade de aplicações com capacidades de detecção de gases de toxicidade reconhecida incluindo vapores de hidrazina, peróxido de hidrogénio, cloreto de hidrogénio e fluoreto de hidrogénio (**Figura 13**). O problema maior destes vapores é associado com a tendência e ser adsorvidos em superfícies que dificulta a sua detecção por sensores convencionais. Os sensores especiais de gases tóxicos desenvolvidos para vapores desta natureza são equipados com detectores expostos de modo a adsorver os vapores mais directamente e com um tempo de resposta reduzido.



Figura 5.13 aspecto de um dispositivo de monitorização de zona

5.18 Monitorização de zonas de perigo

Frequentemente o local de trabalho é contaminado por várias substâncias simultaneamente e dispositivos com capacidade de detectar os principais components são necessários. Também é comum ter uma mistura de perigos de natureza explosão – oxidative – toxicidade (Ex-Ox-Tox) e é aconselhável aplicar sistemas de detecção e avaliação continua com sensores de classe diferentes (infravermelho, esfera catalítica, fotoionização e electroquímico).

Actualmente a gama de sensores disponíveis e o número de gases ou vapores que podem ser avaliados é bastante grande. Com apenas um dispositivo é viável combinar um conjunto de até seis sensores para monitorização da atmosfera. Em certos casos o mesmo equipamento pode acumular funções de medições “pre-entry” (antes de entrar numa divisão possivelmente contaminada) e detecção de fugas.

Estes equipamentos não são desenhados para fixar à roupa e não são tão compactos. Por outro lado oferecem uma avaliação do ambiente de trabalho que é mais abrangente. Em muitos casos são equipados com acessórios que permitem uma amostragem remota por bombas e tubagens extensos de recolha.

5.19 Monitorização “picket-line” ou “fence-line”

Em ambientes industriais é conveniente ter a possibilidade de colocar dispositivos em condições de médio prazo para registo remoto e contínuo de emissão de gases ou vapores. A imagem de **Figura 5.13** mostra um exemplo deste tipo de instrumento. Neste caso o suporte tem várias funções incluindo a protecção do sensor, o estabelecimento de comunicação sem fios entre unidades com recolha remoto de dados, a extensão de autonomia e a interrupção remota de actividade.

Estes suportes (designados “cradle” ou berço) podem transmitir um alarme sonoro em todas as direcções e por comunicação entre unidades ligadas em “picket-line / fence-line” (modo vedação) proporcionar a transmissão de alarme numa zona alargada. O local de detecção pode ser identificado pela iluminação codificada (vermelho para a unidade que detectou e verde para as unidades de transmissão do sinal de alarme) de modo a facilitar uma identificação rápida do local exacto de contaminação e uma actuação mais eficaz por equipas de verificação e reparação. Com transmissão de dados sem fios estas unidades podem continuar a funcionar na zona contaminada de modo a monitorizar a alteração das condições locais e apoiar o trabalho de equipas de limpeza. A alimentação de energia pode ser efectuada por unidades sem ligação eléctrica directa de modo a diminuir a probabilidade de causar explosões por descarga eléctrica.



Figura 5.14 esquema de um sensor de foto ionização (PID)

5.20 Verificação do funcionamento e calibração

Sistemas de detecção ou quantificação de gases ou vapores que não funcionam de acordo com a especificação do fabricante não podem fornecer uma protecção adequada e podem contribuir para situações de risco por não fornecer uma alerta adequada da alteração da composição da atmosfera no local de trabalho. A única maneira de garantir que todos os sensores estão a funcionar correctamente é sujeitá-los a testes periódicos com sistemas que aplicam uma atmosfera conhecida no sensor e verificam a resposta do dispositivo. Este processo é conhecido como “bump test” ou teste de choque.

Equipamento de calibração - Normalmente o equipamento de detecção de gases e vapores perigosos é instalado em regime de funcionamento contínuo. Com a passagem de tempo a capacidade de resposta de muitos sensores começa a diminuir. Em certos ambientes a acumulação de pó ou humidade nos filtros de protecção instalados no sensor pode alterar a sensibilidade ou diminuir a rapidez da resposta. Depois de um sensor ter sido exposto a um ambiente com elevada concentração de gases ou vapores tóxicos é necessário efectuar testes de verificação e re-calibração de modo a garantir a continuação do funcionamento. Naturalmente, é essencial estabelecer uma rotina de verificação periódica que também depende da natureza do ambiente normal no local de amostragem.

A maneira mais simples de avaliar a operação de um sensor é colocar o dispositivo num suporte específico, com um adaptador e ligar o gás de teste ao adaptador com um manómetro adequado. A maioria dos fabricantes comercializam equipamento com esta função para apoiar a verificação do correcto funcionamento dos detectores em serviço. Este equipamento pode ter facilidades de operação incluindo o controlo automático de operação de válvulas de modo a dosear correctamente a câmara de teste. O mesmo software permite um registo da natureza do teste efectuado, a data e o estado de conformidade dos resultados.

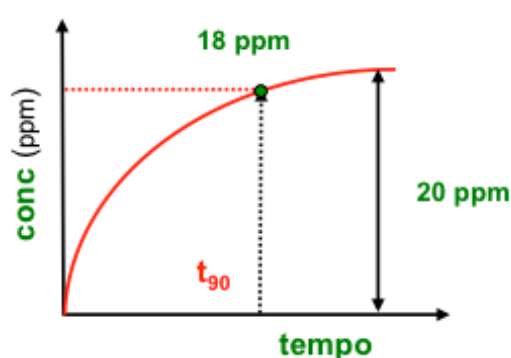


Figura 5.15 tempo de resposta, t_{90}

Todo o processo de control de qualidade de funcionamento de equipamento de detecção pode ser tornado mais simples com a utilização de “bump-test stations”.

É evidente que o fornecimento de ambientes controlados para efectuar testes é um aspecto crítico da indústria de detecção e quantificação de gases e vapores no local de trabalho. As empresas que produzem equipamento para esta função têm que disponibilizar também uma maneira conveniente de criar uma atmosfera de teste. De modo a calibrar a resposta dos equipamentos, como verificámos na secção anterior, é necessário colocar a sonda de detecção num ambiente com concentrações de gases e vapores rigorosamente conhecidas. Faz parte do apoio fornecido pelas empresas que comercializam equipamento de teste, a preparação de amostras de elevada pureza dos componentes químicos adequados para os estudos da atmosfera a efectuar em locais de trabalho. Tipicamente, estes componentes são fornecidos em cilindros de gases de pequeno volume que são aplicados na

montagem específica utilizada para a verificação de sensores. A maioria destes cilindros são especificamente manufaturados para funcionar com o equipamento de teste e são geralmente descartáveis em vez de re-utilizáveis (Figura 16).

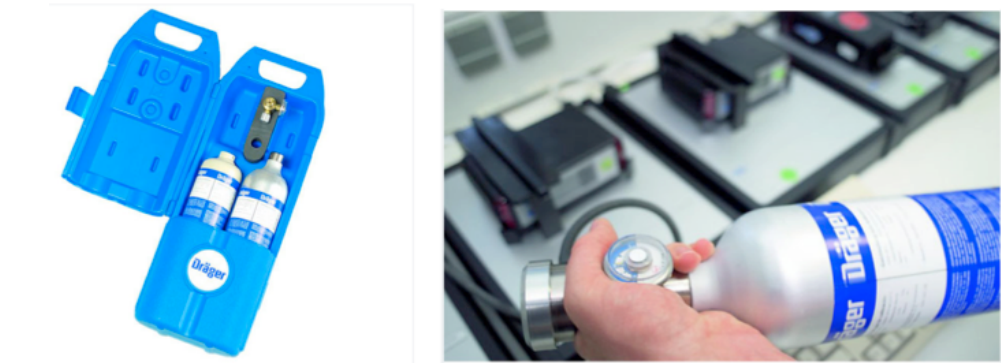


Figura 5.16 imagens de cilindros de gases de calibração

Em geral, os fornecedores disponibilizam, como parte da sua oferta comercial, uma grande variedade de misturas de gases e vapores em concentrações controladas, de modo a permitir uma análise rápida e precisa da operação do equipamento de detecção.

CALIBRATION GAS REGULATORS AND DISPOSABLE CYLINDERS										
Dräger										
DSI P/N	GAS	MSDS P/N	CONC ±5 VALUE	BAL	Cylinder Type	CONTENT (LITERS) ±10	PRESSUR E (PSI) ±50	VALVE	SHELF LIFE (MONTHS)	COMPATIBLE REGULATOR(S)
4597120	CH ₄ /CO/CO ₂ /O ₂	4594996	50%LEL/100PPM/2.5%/17.0%	N ₂	6D	103	1000	5/8 – 18 UNF	36	1, 3, 4
4594636	CH ₄ /CO/H ₂ S	4594942	50%LEL/100PPM/25PPM	AIR	1AL	11	155	AEROSOL	3	NONE
4597128	CH ₄ /CO/H ₂ S/CO ₂ /O ₂	4594942 & 4594917	50%LEL/100PPM/25PPM/2.5%/17.0%	N ₂	8AL	58	500	5/8 – 18 UNF	12	1, 3, 4
4597138	CH ₄ /CO/H ₂ S/CO ₂ /O ₂	4594942 & 4594917	50%LEL/100PPM/25PPM/2.5%/17.0%	N ₂	65AL	900	2000	CGA-330	12	8, 11, 14,
4594639	CH ₄ /CO/H ₂ S/O ₂	4594942	50%LEL/100PPM/25PPM/17%	AIR	2AL	34	500	5/8 – 18 UNF	12	1, 3, 4
4594652	CH ₄ /CO/H ₂ S/O ₂	4594942	50%LEL/100PPM/25PPM/17%	N ₂	65AL	900	2000	CGA-330	12	7, 10, 13
4594655	CH ₄ /CO/H ₂ S/O ₂	4594942	50%LEL/100PPM/25PPM/17%	N ₂	8AL	58	500	5/8 – 18 UNF	12	1, 3, 4
4594718	CH ₄ /CO/H ₂ S/O ₂	4594971	50%LEL/100PPM/10PPM/17%	N ₂	8AL	58	500	5/8-18UNF	12	1, 3, 4
4594943	CH ₄ /CO/H ₂ S/O ₂	4594942	50%LEL/100PPM/25PPM/20.9%	N ₂	8AL	58	500	5/8 – 18 UNF	12	1, 3, 4
4597106	CH ₄ /CO/NO ₂ /O ₂	4594970 & 4594967	50%LEL/100PPM/10PPM/17.0%	N ₂	8AL	58	500	5/8 – 18 UNF	12	1, 3, 4
4597107	CH ₄ /CO/NO ₂ /O ₂	4594970 & 4594967	50%LEL/100PPM/10PPM/17.0%	N ₂	65AL	650	1500	CGA-660	12	9, 12, 15

Tabela 5.6 alguns exemplos de cilindros de gases de calibração

Capítulo 6 – A química ambiental do solo

6.1 Introdução

O solo é uma mistura complexa de vários componentes incluindo minerais, matéria orgânica, gases, organismos e água. A região da superfície da Terra que é coberta por solo é designada por *pedoesfera*. Esta camada tem 4 funções importantes: serve como local de crescimento de plantas; é uma região de armazenamento de água com capacidade de purificação por filtração e interação química; interage com a atmosfera da Terra e pode alterá-la de várias maneiras; é o *habitat* de vários organismos. A composição do solo varia com os respetivos locais, pela sua origem mineral, pelo clima e, mais diretamente, pela influência das alterações introduzidas pelo processo de cultivo. A composição e a fertilidade do solo podem ser muito alteradas pela adição de substâncias químicas por parte dos agricultores, sendo que estes componentes (eg, adubos e corretores nutricionais) podem transformar dramaticamente a produtividade de solos num intervalo de apenas 5 a 10 anos.

A química de solos é complexa. Em parte pela variedade da composição química dos solos, demorou-se bastante tempo a compreender as relações básicas entre os componentes e como ajustar a composição de modo a favorecer o comportamento do solo em termos de produção agrícola. Atualmente, é possível analisar o solo e alterar as características de modo a corrigir quase todas as deficiências. Em certos casos, a composição inicial é produto de contaminação por produtos químicos acidentalmente introduzidos no solo. Nestes casos, é preciso compreender bem as interações e aplicar, em grande escala, substâncias químicas, microorganismos ou plantas, de modo a conseguir recuperar a produtividade dos terrenos contaminados. Neste capítulo serão apresentadas secções sobre a estrutura do solo e o modo de avaliação da sua composição química.

6.2 A relação entre a agricultura e a química

Os conhecimentos relativamente ao procedimento a aplicar para melhorar a capacidade dos solos de produzir alimentos para pessoas e animais são de importância fundamental para o sustento das populações locais. O

desenvolvimento de processos para aumentar a produção de cereais e melhorar o crescimento de animais data de há 20.000 anos aC. Existem documentos que confirmam a utilização, para terrenos agrícolas, de um regime de rotação entre plantação e um período de descanso sem plantação. Esta estratégia evoluiu para um processo de rotação com produtos diferentes e, eventualmente, com a introdução a partir de 200-100 anos aC, do uso de adubos naturais, para uma agricultura mais intensa. Apenas a partir do meio do século XX é que a estratégia do uso de suplementos e nutrientes químicos foi aplicada em grande escala em várias partes do mundo.

6.3 A estrutura dos solos

O estudo da variação da composição química dos solos, com localização e profundidade da superfície, foi apenas possível a partir da altura em que se desenvolveram os instrumentos analíticos e se tornou viável a identificação e a quantificação das espécies inorgânicas e orgânicas. A seguinte figura mostra a constituição típica de uma amostra de solo.

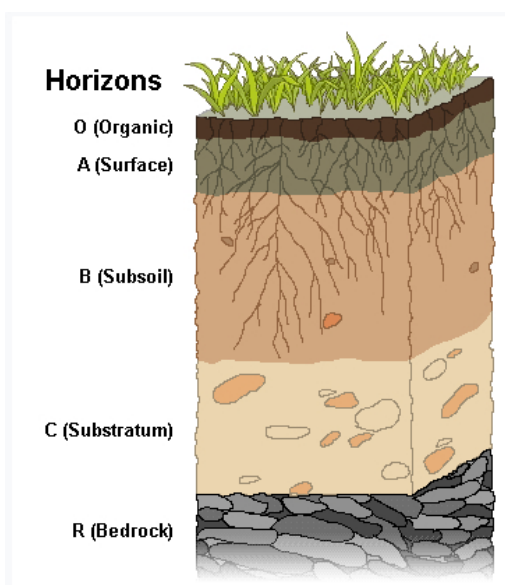


Figura 6.1 ilustração da estrutura (horizontes) de uma amostra de solo

6.3.1 Os horizontes e perfis dos solos

O solo tem uma estrutura vertical com camadas horizontais de morfologias diferentes. Estas camadas designam-se por *horizontes*. O termo *perfil do solo* é utilizado para descrever as diferentes camadas que mostram como a

natureza do solo muda progressivamente da superfície para o interior da terra. A seguinte figura mostra quatro das sete camadas do solo, normalmente identificadas para descrever a estrutura da superfície à camada de rocha que não é alterada pela atividade agrícola. O solo funciona como **suporte estrutural, habitat protector** para organismos, sistema de **reciclagem de nutrientes e resíduos orgânicos, regulador da qualidade de água, fonte de alteração da atmosfera** e matriz para o **crescimento de plantas**. Um grama de solo contém biliões de organismos que contribuem para a libertação de dióxido de carbono e de óxido de azoto (N_2O) para a atmosfera. As raízes das plantas precisam de oxigénio e a porosidade do solo é, assim, importante para assegurar uma boa produção. A transferência de ar é efectuada por um sistema de canais entre as partículas do solo; estas galerias servem também para o transporte e retenção de água. O solo pode eliminar impurezas, matar agentes perigosos e degradar contaminantes. No diagrama, a primeira camada (**O**) é de matéria orgânica e é formada por material depositado por resíduos de plantas (ou de animais) mortos em etapas diferentes de decomposição. A camada **A** é solo de superfície que tem uma quantidade reduzida de ferro, alumínio e compostos orgânicos solúveis em água. O sub-solo (**B**) é composto por uma camada que acumula sais de ferro, alumínio, lodo, argila e compostos orgânicos. A próxima camada, (**C**), é o *substrato*, (também designada por *rocha mãe*) e é constituída por pedras grandes dispersas em depósitos sedimentários.

6.4 A análise dos solos

Amostras de solo são caracterizadas por um conjunto de técnicas: a condutividade iónica, a capacidade de troca catiónica, o pH, a composição mineral e a textura.

Condutividade iónica – A condutividade iónica é uma medida indirecta da quantidade de sais no solo (salinidade do solo). É um importante indicador da saúde do solo. Este parâmetro influencia o rendimento das culturas, a adequação das culturas e a disponibilidade dos nutrientes para as plantas. A existência de um excesso de sal dificulta o crescimento das plantas, pois afecta a disponibilidade de água levando a um desequilíbrio solo-água. Normalmente, os solos que contêm excesso de sais provêm de climas secos.

Os níveis de sal podem aumentar como resultado do cultivo, da irrigação e da manipulação da terra.

A condutividade iónica do solo correlaciona-se fortemente com o tamanho e textura das partículas do solo. A areia tem uma baixa condutividade, o limo (húmus ou “loam”) apresenta uma condutividade média e a argila tem, tipicamente, uma condutividade elevada. Os solos podem ser classificados em termos de salinidade de acordo com a Tabela 6.1.

A avaliação da condutividade é efetuada com um condutímetro e a aplicação do procedimento da norma ISO 11265:1994. O aparelho deve ser previamente calibrado com duas soluções de condutividade conhecida a uma temperatura controlada e constante. A solução de amostra pode ser a usada para a medição do pH e a leitura de condutividade é obtida em $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ normalizada à temperatura de 25°C.

valor ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	classificação
< 400	não salino
400 - 800	ligeiramente salino
800 - 1200	média salino
1210 - 1600	salino
1610 - 3200	fortemente salino
> 3200	extremamente salino

Tabela 6.1 Classificação da salinidade os solos

Capacidade de troca catiónica – a capacidade de troca catiónica (**CTC**) ou *cation exchange capacity* (**CEC**) do solo é uma medida da sua capacidade para se ligar ou manter catiões trocáveis no solo. Podemos também considerar que se trata de uma medida do número de locais de ligação com carga negativa no solo.

Os catiões presentes são cálcio, magnésio, potássio, sódio, hidrogénio, alumínio, ferro, manganês, zinco e cobre. A capacidade do solo para manter catiões, particularmente de potássio, de cálcio, de magnésio e de sódio é designada por *capacidade de troca catiónica*. Quanto maior for o valor de CTC, maior é a capacidade do solo para manter os nutrientes.

Solos de textura fina, e aqueles com elevado teor de matéria orgânica e teor de argila, apresentam valores de CTC mais elevados. Os cátions são fixados pela carga negativa da argila de partículas da matéria orgânica no solo, através de forças eletrostáticas (partículas negativas do solo atraem os cátions positivos). Os cátions das partículas do solo são facilmente substituídos por outros cátions e, como consequência, ficam disponíveis para as plantas. Assim, a CTC de um solo representa a quantidade total de cátions trocáveis que o solo pode adsorver. Os cátions utilizados pelas plantas em maior quantidade são o cálcio, o magnésio e o potássio.

Quanto mais argila ou material orgânico estiver presente no solo, maior a CTC. Em geral, isto significa que solos com elevada CTC (por exemplo, solos com argila) têm uma maior capacidade de retenção de água do que os solos de baixa CTC (por exemplo, solos arenosos). Os solos com baixas CTCs são mais propensos a desenvolver deficiências nos íons de potássio e de magnésio, enquanto os solos que têm elevadas CTCs são menos suscetíveis à lixiviação e à perda destes cátions. As ligações estabelecidas entre as espécies carregadas e a matriz do solo não são permanentes (Figura 6.2). A CTC do solo é expressa em cmol_c^* por quilograma do solo ou meq por 100g de solo. Estas expressões são equivalentes.

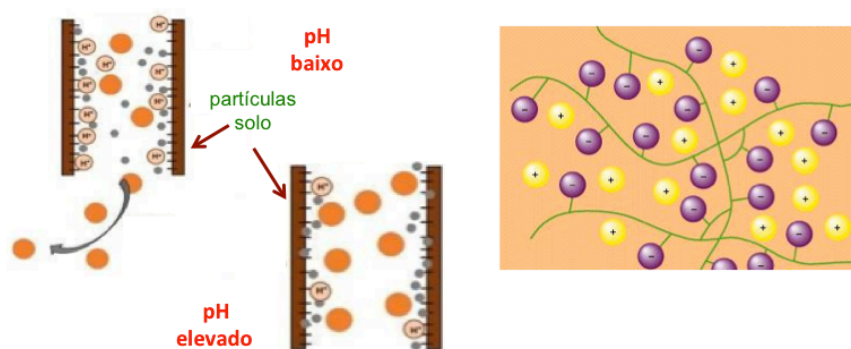


Figura 6.2 as interações entre os sais dissolvidos e as partículas do solo

A capacidade de troca catiónica de um solo pode ser classificada de acordo com os parâmetros indicados na **Tabela 6.2**. Pode afirmar-se que quanto mais elevada a CTC de um solo maior a capacidade que este tem de fornecer os nutrientes às culturas. Um solo com uma capacidade de 10 cmol_c^* por quilograma significa que 1 kg deste solo é capaz de adsorver 10 cmol de

iões de H^+ , por exemplo, e de o trocar com 10 cmol de outros iões, como K^+ ou Na^+ , ou com 5 cmol de um ião com duas cargas, tais como Ca^{2+} ou Mg^{2+} . O cálculo da capacidade de troca catiónica é efetuado com base no número total de moles que uma amostra de 100 gramas de um solo seco pode reter. A CTC é entendida como a quantidade de iões de hidrogénio que são necessários para ocupar a totalidade dos locais de complexação iónica de 100 g de solo. A classificação dos solos é normalmente efectuada com base das gamas de valores indicadas na Tabela 6.2.

Tabela 6.2 classificação de solos por CTC

classificação	CTC cmol_c * por quilograma
muito baixa	$\leq 5,0$
baixa	5,1 - 10,0
média	10,1 - 20,0
alta	20,1 - 40,0
muito alta	$> 40,0$

pH do solo – o pH é uma medida da acidez do solo e influencia a disponibilidade da maioria dos nutrientes, sendo, por esta razão, um dos parâmetros técnicos mais importantes. Para a maior parte das culturas, um pH ideal situa-se entre 5,5 e 7,5. Se o pH é demasiado alto ou muito baixo, a adição de mais fertilizante não vai corrigir a deficiência de nutrientes de forma eficiente. O pH do solo pode ser alterado pela adição de produtos químicos diferentes. Quando o pH é muito baixo pode ser adicionado ao solo calcário para aumentar o pH; quando o pH é muito elevado, para o reduzir, pode ser adicionado enxofre. O pH ideal do solo varia com as culturas, como é possível verificar na **Figura 6.3**. Por exemplo, amoras e certos tipos de flores crescem melhor quando o pH se encontra no intervalo 5,5 a 6,5. No caso de batatas, estas crescem melhor numa faixa de pH do solo de 5,5 a 6,0. A maioria dos legumes, arbustos, árvores de fruto e gramados crescem melhor quando o pH do solo é superior a 6,0 ou 6,5.

O intervalo entre 5,5 e 7,5 é considerado o mais favorável por duas razões: permite que os micro-organismos sejam suficientes para degradar a matéria orgânica presente e favorece a disponibilidade dos nutrientes. Os solos

ácidos podem ser caracterizados pela presença de alumínio tóxico, que prejudica as plantas, influenciando negativamente o desenvolvimento do sistema radicular.

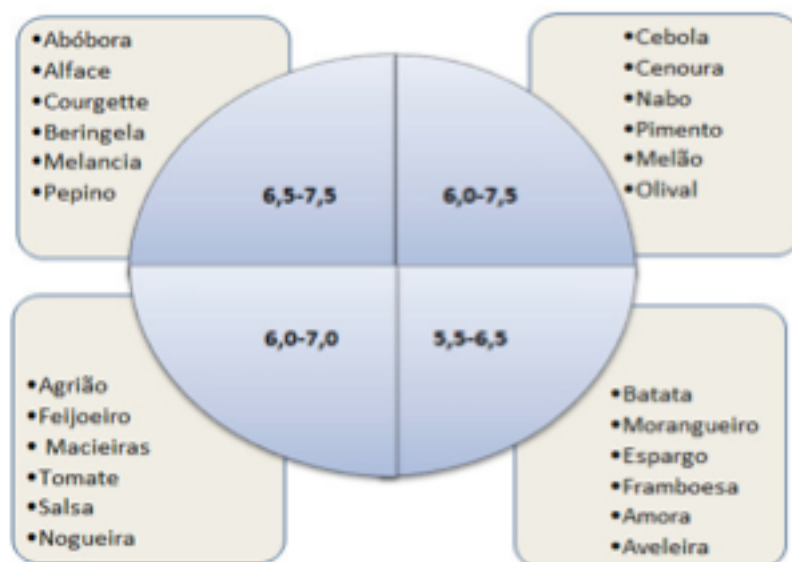


Figura 6.3 o pH ideal varia com as culturas

A partir do pH 5,5, o alumínio é precipitado na forma de óxido de alumínio. Nos solos alcalinos (pH maior do que 7), surgem problemas devido à indisponibilidade de fósforo, a qual resulta da insolubilidade de fosfato de cálcio. Nos solos com estas características, há um aumento dos teores de Ca e Mg mas uma deficiência de micronutrientes, com exceção do molibdénio.

O pH de um solo pode mudar ao longo do tempo devido a vários fatores incluindo o material de origem, às práticas agrícolas realizadas e a meteorização. A meteorização corresponde a um conjunto de fenómenos físicos e químicos que levam à degradação e ao enfraquecimento das rochas. A partir do gráfico apresentado na **Figura 6.4**, é evidente que a disponibilidade dos nutrientes no solo é, em grande parte, dependente do pH do solo. Pode ser verificado que, à medida que o pH aumenta, há uma descida no nível de manganês, cobre, zinco e ferro, enquanto que, com o aumento do pH, também a disponibilidade de molibdénio e cloro aumenta.

O pH do solo é medido em laboratório, utilizando um elétrodo de pH. Para avaliar este parâmetro utiliza-se uma suspensão de solo e água desionizada.

A **Tabela 6.3** apresenta a classificação dos solos em função do seu valor de pH.

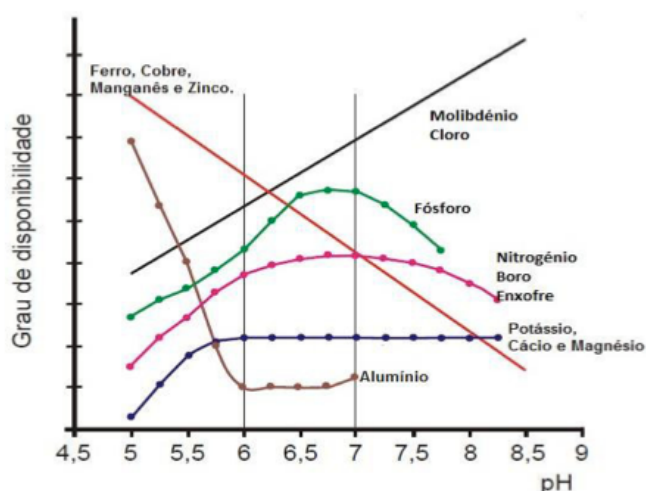


Figura 6.4 a variação da disponibilidade de nutrientes com o pH

Tabela 6.3 classificação dos solos em função do seu valor de pH em água

valor de pH	Designação
$\leq 4,5$	muito ácido
4,6 – 5,5	ácido
5,6 – 6,5	pouco ácido
6,6 – 7,5	neutro
7,6 – 8,6	pouco alcalino
8,6 – 9,5	alcalino
$> 9,5$	muito alcalino

Para efetuar uma medição do pH de um solo, também se pode utilizar uma solução de cloreto de cálcio. Com esta solução é possível obter uma medida mais real do pH do solo, uma vez que é possível reduzir os efeitos da camada difusa. As leituras de pH em solução de CaCl_2 são menos influenciadas pela presença de sais ou pelo revestimento dos eléctrodos com óxidos de Fe e Al. Não há influência de variáveis como, por exemplo, a época da colheita da amostragem do solo ou o manuseamento da amostra. A determinação do pH numa solução de cloreto de cálcio permite obter resultados mais consistentes do que a determinação do pH em água. A determinação em água é mais afetada por quantidades de sais que podem

ter sido introduzidos no solo por adubações, por mineralização ou por contacto das amostras de solo húmidas acondicionadas em sacos plásticos. Uma outra solução utilizadas é constituída por uma composição **saturada de hidróxido de cálcio**. Trata-se de uma solução tampão e, como a designação do processo indica, tem o objetivo de avaliar o poder tampão do solo. O poder tampão avalia a resistência que um solo oferece à variação do pH. Este poder resulta das cargas que estão dependentes do pH. Solos ricos em matéria orgânica apresentam, normalmente, maior poder tampão. Solos arenosos apresentam baixa CTC e baixo poder tampão, necessitando, assim, de menor adição de calcário para elevar o pH.

O pH pode ser determinado mais convenientemente por potenciometria aplicando o procedimento da norma ISO 10390:2005. As leituras realizam-se com o eléctrodo combinado de pH, normalmente com correção automática de temperatura. O aparelho pode ser calibrado utilizando duas soluções tampão. Uma amostra de cerca de 10g do solo a caraterizar é colocada num frasco cónico e misturada com 100 mL de água destilada durante alguns minutos. Deixa-se a mistura assentar durante cerca de 30 minutos. Para uma leitura de pH em CaCl_2 , é adicionado um volume de 500 μL de CaCl_2 (0,01 molar) ao frasco e o mesmo procedimento é aplicado. A leitura para avaliar o efeito tampão processa-se pela adição de 2 mL de uma solução saturada de hidróxido de cálcio, com agitação mecânica durante 10 minutos, e um tempo de repouso de 10 minutos.

Matéria mineral do solo – Os fragmentos resultantes da degradação das rochas constituem a matéria mineral do solo. As partículas minerais dos solos podem ser agrupadas de acordo com o seu tamanho, sendo designadas por *terra fina* as partículas com diâmetro inferior a 2mm.

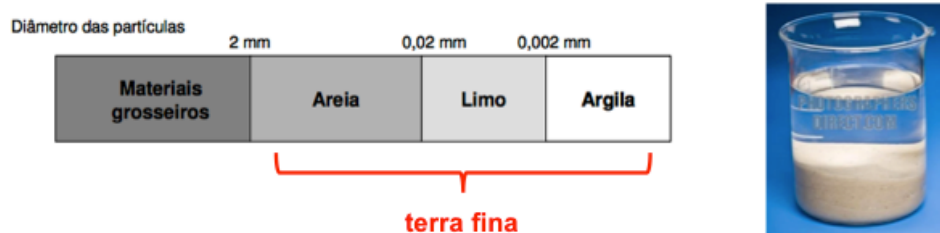


Figura 6.5 diâmetro das partículas de matéria mineral do solo

Esta terra fina é utilizada para as análises laboratoriais. Estes materiais podem ser agrupados em categorias consoante o seu tamanho, conforme se indica na **Figura 6.5**.

Areia – a areia é constituída por fragmentos de dimensões relativamente grandes. Quando misturados com água, os grãos de areia depositam-se rapidamente no fundo do recipiente. As areias apresentam como características principais elevadas permeabilidade e mobilidade e fraco poder de retenção de água e de elementos nutritivos. Os grânulos de areia deixam entre si grandes espaços vazios por onde o ar e a água podem circular facilmente.

Argila – A argila é formada por elementos finos, misturados com água, que ficam em suspensão durante bastante tempo. A argila possui grande plasticidade e impermeabilidade e um bom poder de retenção da água e de substâncias nutritivas. A circulação de ar e água neste meio é difícil.

Limo (loam) – As partículas de limo apresentam características intermédias entre as da areia e as da argila. Retêm uma quantidade considerável de água e nutrientes e têm alguma permeabilidade.

6.5 Textura do solo

A textura do solo influencia a quantidade de ar e de água que as plantas em crescimento podem obter a partir do solo. O tamanho das partículas é importante pois as partículas menores, de argila, estão mais unidas do que as partículas maiores, de areia. As partículas menores apresentam superfícies específicas muito maiores do que as partículas maiores. À medida que a área de superfície aumentar, a quantidade de água adsorvida (retida) aumentará. Consequentemente, as areias retêm pouca água, porque apresentam um grande volume intergranular. Este volume poroso permite a drenagem livre da água nos solos. As argilas são capazes de adsorver quantidades relativamente grandes de água, dado que apresentam menores espaços porosos, o que faz com que retenham uma maior quantidade de água.

Apesar dos solos argilosos possuírem, em geral, maior capacidade de retenção de água que os solos arenosos, nem toda esta humidade está disponível para as plantas em crescimento. Os solos argilosos (e aqueles

com altos teores de matéria orgânica) retêm mais fortemente a água que os solos arenosos. Isto significa uma menor quantidade de água disponível. Assim sendo, os solos argilosos retêm mais água do que os arenosos, mas a maior parte desta água não está disponível.



Figura 6.6 o aspecto e textura de solos de classes diferentes

A textura do solo pode ser determinada através de um processo de avaliação de textura de campo (**Figura 6.6**). Este método consiste em amassar uma amostra de solo na mão humedecendo com água até formar uma massa com consistência uniforme, adicionando água lentamente se necessário. Este processo pode demorar alguns minutos. O solo deve estar húmido, mas não em demasia. Enquanto se comprime e amassa a amostra, deve ter-se em atenção a sua maleabilidade, pegajosidade e resistência. Trata-se de um método qualitativo e bastante subjetivo, requer bastante prática para que se consiga identificar quais os materiais presentes.

É possível identificar as classes texturais a partir de algumas características perceptíveis ao tato, como, por exemplo:

- i) um elevado conteúdo de loam – sensação de maciez e sedosidade, com pouca pegajosidade ou resistência à deformação (amostra moldável);
- ii) um solo com um conteúdo significativo de areia transmite uma sensação de aspereza e faz um leve rangido quando próximo ao ouvido. Não é pegajoso nem moldável;
- iii) um solo argiloso é macio, muito plástico e moldável e apresenta alguma pegajosidade. Quando seca, a amostra torna-se muito dura. Os filamentos dobram-se facilmente em argola sem partir.

Uma amostra de solo franca tem teores de loam, argila ou areia fina que por vezes são difíceis de determinar.

A seguinte tabela apresenta a classificação das diferentes texturas do solo.

textura dos solos	classes correspondentes
	arenosa
grosseira ou ligeira	areno-franca
	franco-arenosa
	franca
média	franca – limosa
	franco – argilo arenosa
	franco – argilo - limosa
	franco – argilosa
finas ou pesada	argilo - arenosa
	argilo – limosa
	argilosa

Tabela 6.4 a classificação de solos por textura

Na **Figura 6.7** é possível verificar a influência que a textura do solo tem na trajetória percorrida pelos nutrientes até chegarem à raiz da planta. Num solo argiloso, pela natureza da estrutura do solo, o percurso dos nutrientes é maior comparativamente ao de um solo arenoso.

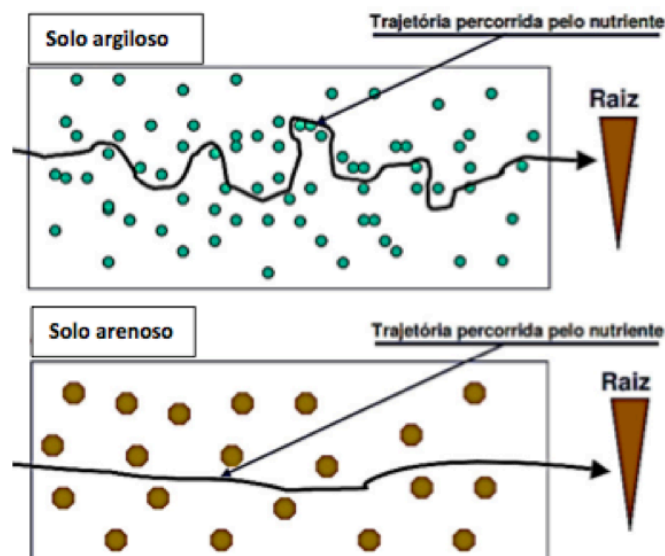


Figura 6.7 o impacto de solos de classes diferentes no trajeto de nutrientes

Matéria orgânica

A matéria orgânica do solo pode ser considerada como um material derivado de restos vegetais e animais incorporados no solo ou depositados sobre a

superfície nos vários estágios de decomposição. Existem benefícios relacionados com o teor de matéria orgânica estável num solo agrícola. Estes benefícios podem ser agrupados em três categorias:

i) **Benefícios físicos** – a presença de matéria orgânica melhora a estabilidade dos agregados, levando a que haja uma maior infiltração de água e aeração do solo, e, ao mesmo tempo, um menor escoamento de líquido; a componente orgânica também aumenta o tempo de contacto com os líquidos que transportam os nutrientes para as raízes das plantas; a intercalação de componentes orgânicos na mistura do solo aumenta a viscosidade de solos argilosos, tornando-os mais fáceis de cultivar.

ii) **Benefícios químicos** – a presença de matéria orgânica aumenta a CTC do solo (a capacidade de complexar e libertar ao longo de tempo nutrientes essenciais, incluindo cálcio, magnésio e potássio). O solo, com componentes orgânicos, tem uma capacidade tampão superior.

i) **Benefícios biológicos** – a matéria orgânica serve de alimento para os organismos vivos e aumenta a biodiversidade e atividade microbiana e pode ajudar na eliminação de doenças e de pragas. Esta atividade aumenta o volume poroso do solo o que resulta numa melhoria na infiltração de água no solo.

A matéria orgânica não apresenta apenas vantagens, existem alguns problemas que resultam da utilização excessiva de matéria orgânica. O uso de produtos farmacêuticos na exploração comercial de animais, por exemplo, pode causar a poluição da zona das instalações.

A determinação da matéria orgânica é realizada a partir do teor de carbono orgânico multiplicado pelo fator de Van Bemmelen (1.724). Este considera que, no total da matéria orgânica, cerca de 58% corresponde ao carbono orgânico presente nas amostras do solo.

$$\text{matéria orgânica (\%)} = \text{carbono orgânico} \times 1,724$$

Os solos podem ser classificados de acordo com o seu teor em matéria orgânica e de acordo com a sua textura, como indicado na seguinte tabela. Tipicamente, a matéria orgânica é determinada pelo analisador elementar de

carbono e nitrogénio. Existem outras técnicas mas são mais complexas, dispendiosas e não tão adequadas para um laboratório de análise comercial.

Análise granulométrica

Cerca de 30 g da amostra do solo são colocados numa estufa de secagem a 105°C durante 4 horas. Apenas 15g desta amostra são transferidas para um frasco de plástico com 45 mL da solução HMP (polifosfato de sódio 3%) e postas a agitar durante 2 horas. A solução é filtrada através de uma rede de aço de malha 2mm e a rede é cuidadosamente limpa de forma a recolher todos os resíduos. Todo o líquido de lavagem é recolhido num copo de 500 mL. O conteúdo do copo é agitado mecanicamente durante 10 minutos. Transferiram-se 45 mL desta solução para um tubo de centrífuga e deixa-se repousar durante 2 a 6 horas. Após o repouso, o líquido sobrenadante é transferido para um recipiente de alumínio e identificado como argila, levando-se para a estufa de evaporação a 105°C.

A areia que fica na peneira é transferida para um copo com a ajuda de um esguicho de água destilada. Deixa-se em repouso durante 2 minutos e verta-se o líquido sobrenadante deixando apenas o sólido. A areia é transferida para um recipiente de alumínio, identificando-o como areia e leva-se à estufa de evaporação a 105°C. A areia seca, depois de arrefecer até a temperatura ambiental, é pesada de modo a determinar a percentagem na amostra.

6.6 A aquisição de amostras

A recolha de amostras de solo é normalmente efetuada por técnicos especialistas de um laboratório de análise. O plano de amostragem consiste em dividir o terreno em parcelas relativamente homogéneas. As amostras são colhidas em ziguezague ao acaso, em pelo menos 15 pontos e com um ponto de recolha cerca de 30 cm de profundidade (**Figura 6.8**). Em cada local de amostragem, a superfície do terreno é raspada de modo a retirar folhas e restos de plantas e resíduos que possam existir.

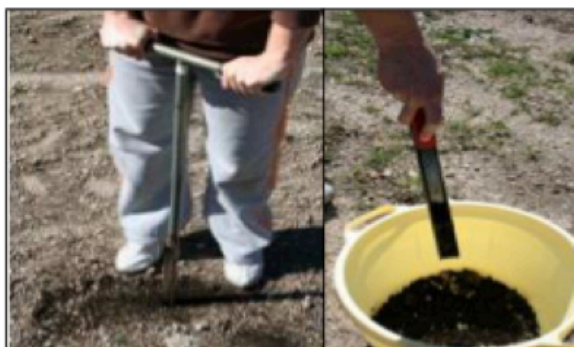
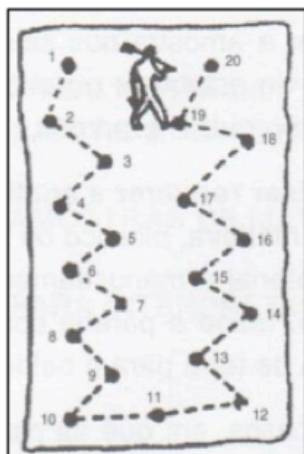


Figura 6.8 processo de recolha de amostras de solo

A toma da amostra é efetuada de preferência com uma espátula/"sonda" de aço inoxidável (utensílios de aço galvanizado ou pintados podem contaminar a amostra). As amostras simples recolhidas em cada local devem ser colocadas num contentor e misturadas até formar uma mistura composta. Após homogeneização, são retiradas aproximadamente 500 g de solo e colocados em sacos de plástico devidamente identificados.

Depois de chegar ao laboratório onde vai ser analisada, a amostra de solo é homogeneizada de novo e uma porção do material é transferida para um tabuleiro de secagem e é colocada uma etiqueta com a identificação da amostra; o conjunto é depois transferido para uma estufa de secagem a 40°C durante cerca de 15 horas. Após o processo de secagem, o solo é passado por um processo de peneiração.



Figura 6.9 processo de secagem e peneiração

Tipicamente, a peneira é de aço inoxidável com uma malha de 2mm, permitindo separar os fragmentos maiores presentes na amostra original. Os

solos peneirados são colocados em sacos de papel para que sejam depois utilizados nas várias análises a efectuar no programa previsto.

6.7 Análise dos micro e macronutrientes por ICP-OES

Cerca de 2 g da amostra de solo são transferidas para tubos de centrifuga tendo-se adicionado 20 mL de solução de Mehlich 3 (100g NH_4NO_3 , 20 mL NH_4F -EDTA (69,4 g NH_4F e 36,5 g EDTA em 500mL água destilada)), 57,5 mL ácido acético e 4,1 mL ácido nítrico concentrado). A mistura é agitada durante 5 minutos, centrifugada durante 2 minutos (3000 rotações/min) e o líquido sobrenadante é filtrado quantitativamente, diluído 1:9 e colocado num tubo de análise ICP-OES (**Figura 6.10**). O instrumento é calibrado com soluções padrão preparadas com a mesma matriz que a amostra, e é efetuada a análise simultânea de vários elementos (K, Ca, Mg, Mn, Fe, Cu, Mo, Co e Ni).

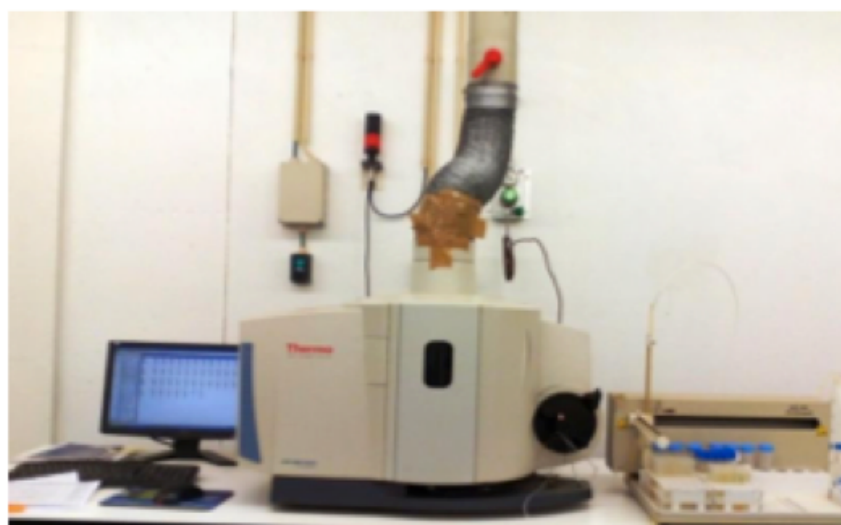


Figura 6.10 o impacto de solos de classes diferentes no trajeto de nutrientes

6.8 O tratamento e recuperação de solos contaminados

Antes de terminar a discussão das componentes do solo, é conveniente considerar, brevemente, como uma área de terreno contaminada pode ser recuperada. A metodologia a aplicar tem que ser adaptada à área afetada e à natureza das substâncias que entraram em contacto com o solo. Na maioria dos casos os contaminantes são sub-classificados como orgânicos ou inorgânicos.

A contaminação de uma área significativa com compostos orgânicos pode ser tratada por eliminação física (remoção mecânica e incineração), pela aplicação de espécies bacterianas para efetuar uma digestão do contaminante ou pelo uso de plantas para degradar as moléculas.

No caso de contaminação por produtos inorgânicos a técnica mais utilizada é tratamento num ciclo fechado com uma solução de reagente capaz de complexar os contaminantes. Tendo em conta a quantidade de substância a tratar e as despesas associadas ao processo, é conveniente usar um processo de extração em que o agente de complexação pode ser recuperado e reutilizado. Os contaminantes mais comuns são chumbo, cádmio e níquel e, nestes casos, a solução mais comum é extração com ácido etilenodiamino tetra-acético (abreviado como EDTA). Este composto é capaz de complexar vários cátions incluindo os metais pesados mais frequentemente associados com contaminação industrial ou derrames de líquidos.

Normalmente, o contacto do solo com a solução de lavagem resulta na transferência dos iões contaminantes para a solução extratante. Os iões dos metais pesados podem ser recuperados do líquido de lavagem por métodos eletroquímicos baseados na utilização de uma célula de reação com uma membrana de troca iónica. Uma alternativa de menor custo foi estudada com metais de substituição que libertam os metais pesados. Numa fase posterior, as soluções de iões pesados podem ser sujeitas a precipitação, por exemplo, pela adição de uma solução de iões de ferro e depois com uma base concentrada para precipitar sais de ferro e libertar o EDTA para ser reutilizado em tratamentos sucessivos.